



**Aalto-yliopisto**  
Kemian tekniikan  
korkeakoulu

**Kemian tekniikan korkeakoulu**  
**Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma**

**Mikko Kähäri**

**KULLAN LIUOTUS JA TALTEENOTTO SYANIDIN KORVAAVILLA HYDRO-  
METALLURGISILLA MENETELMILLÄ**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-  
insinöörin tutkintoa varten Espoossa 23.9.2013.**

**Valvoja**

**Dosentti, TkT Jari Aromaa**

**Ohjaajat**

**DI Margareta Wahlström, DI Tommi Kaartinen**

<b>Tekijä</b> Mikko Kähäri	
<b>Diplomityön nimi</b> Kullan liuotus ja talteenotto syanidin korvaavilla hydrometallurgisilla menetelmillä	
<p><b>Tiivistelmä</b></p> <p>Kullan hydrometallurgisen talteenoton liuotusvaiheessa käytetään lähes aina syanidia, jonka myrkyllisyys ja ympäristöriskit ovat luoneet tarpeen löytää turvallisempi vaihtoehto kullan liuotukseen. Tämän työn tavoitteena on tutkia kullan liuotusta syanidin korvaavilla vaihtoehdoilla, joita käytetään syanidin tavoin normaalissa ilmanpaineessa sekä alle 100 °C lämpötilassa.</p> <p>Työn teoreettisessa osassa tutkittiin kullan primäärisiä ja sekundäärisiä raaka-ainelähteitä, kullan hydrometallurgista talteenottoa sekä bioliuotusta ja biosorptiota hydrometallurgisen valmistusprosessin vaiheina. Prosessin liuotusvaiheessa käytettävän syanidin korvaavista vaihtoehtoista tutkittiin ammoniumtiosulfaattia, halideja, tioureaa sekä tiosyanaattia. Vaihtoehtoisia liuoksia tutkittiin sähkökemiallisin sekä reaktorikokein. Polarisaatioajoilla tutkittiin kullan käyttäytymistä eri liuoksilla muuttuvassa potentiaalissa toimivan redox-potentiaalin määrittämiseksi. Potentiaalimittauksilla saatiin liuosvaihtoehdoille sopivat hapetinpitoisuudet, jossa redox-potentiaali oli kullan liukenemisnopeuden kannalta riittävällä tasolla. Painohäviömittauksilla havainnointiin kullan liukenemisnopeutta valmiisiin liuoksiin. Reaktorikokeissa valmiita liuoksia käytettiin kullan liuottamiseksi autoklaavikäsitelystä esirikasteesta sekä flotaatiokäsittelystä matkapuhelinten piirilevymurskeesta. Osa lähtömateriaalista esikäsiteltiin. Parempaa kullan saantoa tavoiteltiin esirikasteen bioliuotuksella ja piirilevymurskeen esihapotuksella.</p> <p>Polarisaatiokokeiden ja potentiaalimittausten perusteella ammoniumtiosulfaatin havaittiin liuottavan kultaa hitaammin kuin 2,5 mg/cm<sup>2</sup>h, joka oli syanidiliuotukselle määritetty liuotusnopeus. Halideista tutkittiin kloridi-hypokloriittiliuosta, jonka liuotusnopeus oli kullan painohäviökokeissa 8,6 mg/cm<sup>2</sup>h redox-potentiaalissa 900 mV vs. SHE. Tiosyanaatissa kulta liukeni nopeudella 3,4 mg/cm<sup>2</sup>h redox-potentiaalissa 620 mV vs. SHE. Tiourea liuotti kultaa 1,66 mg/cm<sup>2</sup>h redox-potentiaalissa 450 mV vs. SHE arvossa. Reaktorikokeissa kullan saannoksi saatiin esirikasteesta tioureaalla 24 %, kloridilla 23 % ja tiosyanaatilla 10 %. Bioliuotetusta materiaalista saannot olivat vastaavasti 10 %, 23 % ja 9 %. Esihapotetusta piirilevymurskeesta kullan saannoksi muodostui tioureaalla 16 %, kloridilla 24 % ja tiosyanaatilla 11 %. Ilman esihapotusta vastaavat saannot olivat kloridilla 32 % ja tiosyanaatilla 21 %. Tioureaan saannossa havaittiin todennäköisesti metallianalyysistä johtuvaa vääristymää.</p> <p>Vaikka sähkökemiallisissa kokeissa havaittiin riittäviä kullan liukenemisnopeuksia, kullan saannot olivat reaktorikokeissa yleisesti heikkoja. Huonot saannot saattavat olla seurausta lähtömateriaalien häiritsevästä tekijöistä, liuosten sisältämien kompleksien ennenaikaisesta hapettumisesta tai redox-potentiaalin liian alhaisesta tasosta johtuvasta kullan takaisinsaostumisesta. Piirilevymurskeesta liukenivat erityisesti kupari ja nikkeli. Bioliuotus heikensi saantoa johtuen mahdollisesti kullan pinnalle saostuneista rikkiyhdisteistä.</p>	
<b>Professuurin nimi</b> Korroosio ja hydrometallurgia	<b>Professuurin koodi</b> MAK-85
<b>Työn valvoja</b> Dosentti, Tkt Jari Aromaa	<b>Sivumäärä</b> 93+6
<b>Työn ohjaajat</b> DI Margareta Wahlström ja DI Tommi Kaartinen	<b>Kieli</b> suomi
<b>Avainsanat</b> kulta, kunnan talteenotto, kunnan liuotus, ammoniumtiosulfaatti, halidit, kloridi, tiourea, tiosyanaatti	<b>Päiväys</b> 23.9.2013

<b>Author</b> Mikko Kähäri	
<b>Title of Thesis</b> Dissolution and Recovery of Gold with Cyanide Replacing Hydrometallurgical Processes.	
<p><b>Abstract</b> Cyanide is used in leaching phase of hydrometallurgical recovery of gold. The toxicity and environmental risks have created a need for safer alternatives. The goal of this thesis is to study leaching of gold with cyanide replacing alternatives that are utilized in normal air pressure and below temperatures of 100 °C.</p> <p>In the theoretical part of the thesis primary and secondary sources of gold were studied. Hydrometallurgical recovery of gold among bioleaching and biosorption as process phases in the production were included in the study. The potential cyanide leaching alternatives examined were ammonium thiosulphate, halides, thiourea and thiocyanate. Solutions were studied both by electrochemical and reactor leaching tests. The behaviour of gold was examined with polarisation runs to determine the adequate redox potential levels for dissolution of gold. Potential measurements were utilized to find out the suitable oxidant concentrations for each solution in order to raise the redox potential to the level where gold dissolution can take place. Weight loss measurements were used to observe the dissolution rate of gold in the solutions containing all the needed components for leaching. Complete leaching solutions were utilized in the reactor tests for leaching of gold from autoclave treated ore concentrate and flotation treated ground printed circuit board (PCB) material that originated from mobile phones. In order to follow an assumption for higher the gold recovery rate, a batch of ore concentrate was bioleached and a batch of flotation concentrate of ground PCB material was acid treated as pretreatment.</p> <p>Based on preliminary polarisation runs and potential measurements, ammonium thiosulphate was evaluated to dissolve gold slower than on the rate predetermined for cyanide solution, 2,5 mg/cm<sup>2</sup>h. A halide alternative, chloride-hypochlorite, exhibited a dissolution rate of 8,6 mg/cm<sup>2</sup>h in redox potential of 900 mV vs. SHE. Gold dissolved in thiocyanate in a rate of 3,4 mg/cm<sup>2</sup>h in redox potential of 620 mV vs. SHE. Thiourea had a dissolution rate of 1,65 mg/cm<sup>2</sup>h in redox potential of 450 mV vs. SHE. In the reactor tests the recovery rates of gold from ore concentrate were 24 % for thiourea, 23 % for chloride and 10 % for thiocyanate. Bioleached material showed recoveries of 10 %, 23 % and 9 % respectively. Gold recoveries from the acid treated PCB material were 16 % for thiourea, 24 % for chloride and 11 % for thiocyanate. Recoveries for PCB material without pretreatment with acid were 32 % for chloride and 21 % with thiocyanate. Thiourea recovery result was found to be faulty due to apparent error in metal analysis.</p> <p>Although the electrochemical tests showed adequate dissolution rates for gold, the recoveries were found to be generally poor in the successive reactor tests. Low recovery rates may be due to gold dissolution disturbing elements in the original materials, premature oxidation of complexants or reprecipitation of gold because of low level of redox potential. Copper and nickel were observed to leach effectively from PCB material. Bioleaching lowered gold recovery rate due to possible sulphur compounds precipitated on the gold surface.</p>	
<b>Chair</b> Corrosion and Hydrometallurgy	<b>Chair code</b> MAK-85
<b>Supervisor</b> Docent, D.Sc. Jari Aromaa	<b>Pages</b> 93+6
<b>Instructors</b> M.Sc. Margareta Wahlström and M.Sc. Tommi Kaartinen	<b>Language</b> Finnish
<b>Keywords</b> gold, recovery of gold, dissolution of gold, ammonium thio- sulphate, halides, chloride, thiourea, thiocyanate	<b>Date</b> 23.9.2013

## ALKUSANAT

Mielenkiintoinen tutkimustyöni kullan liuotuksen parissa on nyt valmis. Työ muodostui kohtalaisen laaja-alaiseksi teorian ja tutkittujen liuotusprosessien osalta. Kokemus paitsi opetti valtavasti, myös jätti halun kehittyä edelleen hydrometallurgian alalla.

En varmastikaan ole yksin sitä mieltä, että kulta on mielenkiintoinen ja monipuolinen metalli. Kun siihen vielä yhdistetään tavoite kehittää kullan hydrometallurgista talteenottoa ympäristöystävällisempään suuntaan, tutkimustyölle on rakennettu ajankohdaiset puitteet. Syanidi kytkeytyy läheisesti kullan liuotukseen ja sitä yhteyttä voi olla vaikea rikkoa lyhyellä aikavälillä. Kehitystä ei kuitenkaan tapahdu ilman aktiivista ja pitkäjänteistä tutkimustyötä haasteista välittämättä.

Diplomityön rahoittajana toimi K.H. Renlundin säätiö ja se tehtiin VTT:n Jäte- ja vesiteknologioiden osastolle. Olen iloinen VTT:n ja Aalto yliopiston Materiaalitekniikan laitoksen asiantuntijaverkostolta saamastani avusta diplomityön eri vaiheissa. Sain lukuisia hyviä neuvoja valvojaltani Jari Aromaalta sekä ohjaajiltani Margareta Wahlströmltä ja Tommi Kaartiselta. Osa kiitoksista kuuluu myös Jarno Mäkiselle reaktori-kokeiden suoritukseen liittyneistä neuvoista sekä lähtömateriaalien esikäsittelyistä. Sain lisäksi erittäin tuoretta tieteellistä materiaalia Justin Salmiselta, mikä auttoi huomattavasti työn teoriaosuuden rakentamisessa sekä kokeellisen osuuden liuosparametrien määrittämisessä.

Kiitän vielä lopuksi työelämän ja kodin taustajoukkoja, jotka tukivat minua koko opin-tojeni ja diplomityöni tekemisen ajan.

Espoossa 23.9.2013

Mikko Kähäri

# SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO .....	2
2	KULLAN RAAKA-AINEVIRTOJEN HYÖDYNTÄMINEN HYDROMETALLURGISILLA MENETELMILLÄ.....	4
2.1	Kultametallin lähteet ja käyttö.....	4
2.2	Kullan talteenotto.....	7
2.2.1	Kullan hydro- ja pyrometallurgian vertailu .....	7
2.2.2	Kullan hydrometallurginen talteenotto.....	10
3	KULLAN LIUOTTAMINEN SYANIDIVAPAASTI .....	21
3.1	Kullan liukenemisen edellytykset .....	21
3.2	Vaihtoehdot syanidiliuotukselle.....	26
3.2.1	Ammoniumtiosulfaatti .....	27
3.2.2	Halidit .....	33
3.2.3	Tiourea .....	37
3.2.4	Tiosyanaatti .....	40
4	BIOLOGISET MENETELMÄT KULLAN LIUOTUKSESSA JA TALTEENOTOSSA.....	48
4.1	Bioliuotus .....	48
4.1.1	Bioliuotuksen mikrobit ja käyttöympäristö.....	48
4.1.2	Bioliuotustekniikat .....	50
4.2	Biosorptio.....	53
5	LIUOTUSKOKEIDEN MENETELMÄT .....	56
5.1	Reaktorikokeet .....	56
5.2	Reaktorikokeiden materiaalien esikäsittely .....	58
5.3	Tutkittavat liuokset .....	59
5.4	Polarisaatiokokeet .....	61
5.5	Potentiaalimittaukset .....	64
5.6	Painohäviömittaukset .....	64
6	LIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET .....	68
6.1	Sähkökemialliset kokeet.....	68
6.2	Reaktorikokeet .....	78
7	TUTKIMUSTULOSTEN TARKASTELU.....	82
8	YHTEENVETO .....	86
	LÄHTEET.....	88

# 1 JOHDANTO

Raaka-aineiden hinnat ovat pitkällä aikavälillä nousseet. Globaali kulutus näyttää kasvavan jatkuvasti ja sama trendi on nähtävissä myös arvometallien käytön lisääntymisenä. Kova kysyntä on vaikuttanut hinnan nousun myötä myös uusien arvometallien lähteiden syntymiseen ja tehnyt kannattavaksi avata esiintymiä, joissa haluttua metallia on maaperässä vain pienissä pitoisuuksissa. Yksi seuratuimmista arvometalleista on kulta. Sitä esiintyy paitsi hyvin tunnettuna metallisena vapaana kultana, myös sitoutuneena vaikeasti erotettaviin malmeihin.

Arvometallien, etenkin kullan kallistumisen kulutuksen ja siitä seuraavan kasvavan jätevirran seurauksena on ryhdytty tutkimaan sekä teollisesti käsittelemään sekundäärisiä lähteitä arvometallien kuten kullan, platinaryhmän metallien ja hopean palauttamiseksi takaisin käyttöön. Useissa sekundäärisissä lähteissä on arvometalleja kuten kultaa jätemassaan suhteutettuna 25-250 kertaa enemmän kuin kultapitoisissa malmeissa [Tuncuk et al. 2012].

Pieniä pitoisuuksia kultaa sisältävä ja monesti vaikeasti prosessoitavissa oleva malmi esikäsitellään vaiheittain siten, että arvokas metalli voidaan viimein erottaa valikoivasti muusta materiaalista. Hydrometallurgiset liuotusprosessit ovat kannattavia pienillä arvometallien pitoisuuksilla ja silloin, kun arvometalli on vaikeasti erotettavissa malmistista [Aromaa 1990]. Perinteisesti kulta on esikäsittelevaiheiden jälkeen liuotettu syanidilla, sillä prosessi on taloudellisesti kannattavin. Koska syanidi aiheuttaa aidon uhan ympäristölle, on sille pyritty löytämään turvallisempia vaihtoehtoja. Kollektiivinen huoli ympäristöstä ja sen aiheuttama paine lainsäädäntöön antavat syyn tutkia turvallisempia hydrometallurgisia vaihtoehtoja, vaikka taloudelliset ja käytön turvallisuuteen liittyvät seikat eivät kuitenkaan välittömästi olisikaan linjassa. Ympäristölleen ystävällisempi prosessi ei välttämättä olekaan yhtä kannattava käyttää ja se saattaa olla huonosti sovellettavissa teollisuuden kohteeseen. Tästä johtuen uutta tutkimuspintaa tarvitaan kohdennetusti tietyille raaka-aineille ja prosesseille.

Tämän diplomityön tarkoitus on tutkia arvometallien joukosta rajatusti kullan vaihtoehtoisia liuotusprosesseja sekä toisaalta selvittää laajemmin arvometallien talteenottomenetelmiä laimeista liuoksista. Tämän tutkimuksen piiriin luetaan arvometalleista ainoastaan kulta. Työn kirjallisuusosassa tarkastellaan kullan raaka-ainevirtoja ja niiden hyödyntämistä hydrometallurgisissa prosesseissa. Lisäksi tutkitaan kullan talteenottomenetelmiä laimeista liuoksista sekä analysoidaan aikaisempaa vaihtoehtoisten liuotusprosessien tutkimustuloksia työn kokeellista osuutta alustaen. Valituilla liuo-

tusprosesseilla tehtävät kokeet suoritetaan kahden hyvin erilaisen raaka-ainevirran tuotteelle; elektroniikan jätteelle sekä vaikeasti käsiteltävälle arsenopyriittimalmille. Työn tavoitteena on saada tietoa syanidiliuotuksesta poikkeavista prosesseista sekä arvioida niiden soveltuvuutta luonnonvaraista raaka-ainetta sekä kierrätettävää materiaalia hyödyntävän teollisuuden käyttöön.

## **2 KULLAN RAAKA-AINEVIRTOJEN HYÖDYNTÄMINEN HYDROMETALLURGISILLA MENETELMILLÄ**

### **2.1 Kultametallin lähteet ja käyttö**

Kulta on merkittävässä asemassa paitsi taloudellisesti myös teknisiltä ominaisuuksiltaan. Kultaa pidetään talouden kivijalkana ja sen arvoon turvataan varsinkin laskusuhdanteen tai laman aikana. Valtioiden ja keskuspankkien kultavarantojen ohella kullan käyttöä ja sen lähteitä voidaan lähestyä hieman dynaamisemmin, jolloin käsitellään kultametallin raaka-ainevirtoja.

Meador [2010] jakaa kullan lähteet kaivannaisiin ja toisaalta maan pinnalla eri muodossa oleviin kultavarantoihin. Kaivosteollisuuden tuottama kulta on neitseellistä, primääristä kulta. Sen tuottaminen vaatii yleensä kultametallin erottamista suuresta määrästä arvotonta kiveä tai mineraalia. Sekundääristä kulta puolestaan saadaan kultametallia sisältävistä tuotteista, jotka on poistettu käytöstä jätteinä. Maailmanlaajuisesti kasvava kulutus on synnyttänyt vaikeasti käsiteltävien jätteiden ongelman ja toisaalta arvometallien kallistuminen on herättänyt kiinnostuksen ottaa jätteiden sisältämät kulta, hopea, platinaryhmän metallit sekä muut tuottavat metallit uudelleen käyttöön. Kullan tuotanto on näin ollen kaksijakoinen riippuen raaka-aineesta, josta kulta aiotaan ottaa talteen.

Aromaa [2010] mainitsee lähteessään, että vuonna 2009 kulta tuotettiin maailmanlaajuisesti 2350 tonnia. Kultakaivoksista saatavan kullan suurin tuottaja on Etelä-Afrikka, jossa tuotettiin vuonna 2006 294 t kulta [EUROSTAT 2010]. Käyttökohteista suurin on kaksi kolmannelle koko kullan tuotannosta kuluttava koruteollisuus, mutta itse kullan hinnan määräävät sijoitusmarkkinat [Meador 2010]. Muita kullan käyttökohteita ovat elektroniset laitteet, hammaslääketiede, lääketiede, ruoka- ja juomateollisuus sekä lisäksi useat teollisuuden kohteet [EUROSTAT 2010].

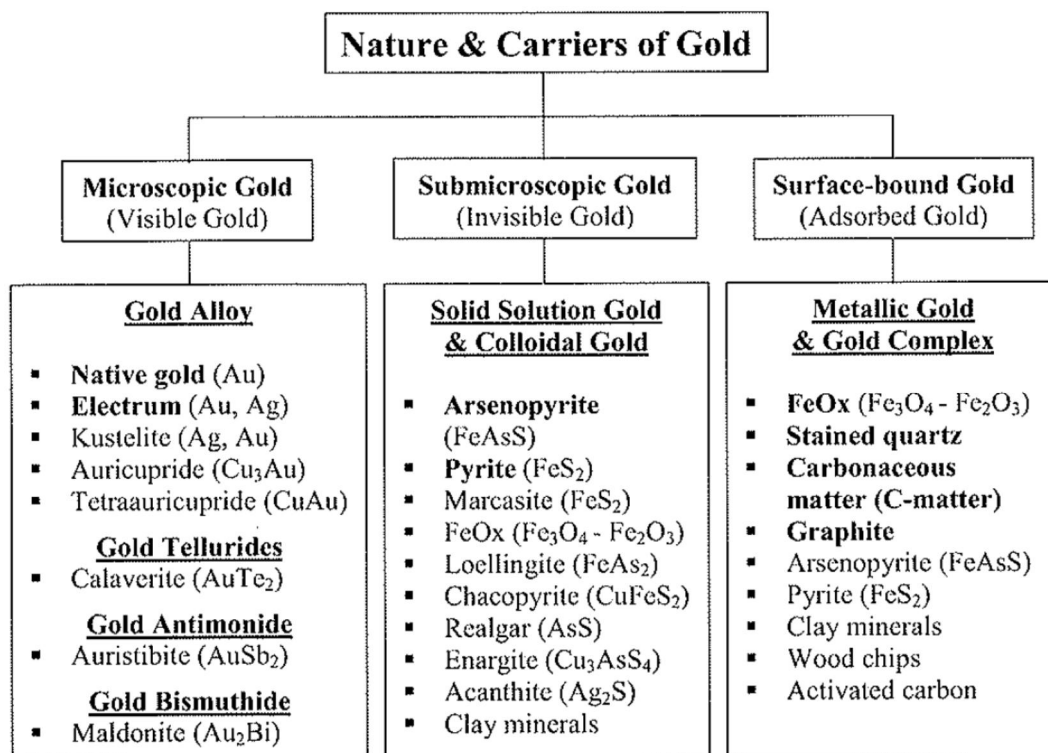
Kultamalmit jaetaan yleisesti vapaaseen ja refraktoriseen luokkaan. Vapaata kulta sisältävistä malmeista saadaan perinteisellä syanidiliuotuksella talteen yli 90 % [Zhou 2012]. Refraktoriseksi määritellään raaka-aine, josta vastaavalla menetelmällä saadaan hienojauhituksen jälkeen kerättyä alle 80 % malmin sisältämän kullan määrästä [Iglesias & Carranza 1995; Celep et al. 2009]. Zhou [2012] jakaa kultamalmit taulukon 1 mukaisesti 12 luokkaan. Ensimmäiset kuusi ovat vapaata kulta sisältäviä ja loput kuusi refraktorisia malmeja.



Taulukko 1. Kultamalmien luokittelu. [Zhou 2012, mukaillen]

Nr	Malmityyppi
1	irtoesiintymät
2	kvartsisuonimalmit
3	oksidoituneet malmit
4	hopeapitoiset malmit
5	kuparisulfidimalmit
6	rautaoksidi-kupari-kultamalmit
7	rautasulfidimalmit
8	arsenikkisulfidimalmit
9	antimonisulfidimalmit
10	vismuttisulfidimalmit
11	telluridit
12	karbonaatti-sulfidimalmit

Kuvassa 1 kullan primääriset lähteet on jaettu mineralogisesti kolmeen luokkaan. Mikroσκοoppinen kulta on näkyvää kulta, joista yleisimmät ja tärkeimmät kultamineraalit ovat natiivi kulta sekä elektrumi. Submikroσκοoppinen kulta on optisella tai pyyhkäisy-elektronimikroσκοopilla näkymätöntä kulta kiinteässä liuoksessa tai kolloidisena. Tähän tyyppiin lukeutuvat mm. arsenopyriitti ja pyriitti. Pinnalla oleva kulta on muiden mineraalien, kuten rautaoksidien, kvartsin, karbonaatin, savimineraalien tai puulastujen pintaan metallurgisessa prosessoinnissa adsorboitunutta kulta. [Zhou 2012]



Kuva 1. Kullan mineraalit ja kantajat [Zhou 2012].

Sekundääristä kultaa prosessoiva teollisuus perustuu käytöstä hylätyn kultaa sisältävän materiaalin käsittelyyn, joten edellä mainitut käyttökohteet ovat pääosin myös raaka-aineen lähteitä. Syed [2012] jakaa kultaa sisältävät sekundääriset kullan lähteet metalleja sisältäviin ja sisältämättömiin taulukon 2 mukaisesti. Siinä mainituista raaka-aineista noin kaksi kolmesta saadaan kullan pääasiallisten käyttökohteiden tuotevirrasta ja loput ovat käytännössä metallurgisten tai kemiallisten prosessien jätettä.

Taulukko 2. Kullan sekundääriset lähteet [Syed 2012, mukaillen]

Metalliset lähteet	Ei-metalliset lähteet
Kuparianodilieju	Posliinit
Korujäte	Lasikorut
Seosmetalliromu	Hiili ja suodattimet
Metallintyöstön pöly	Tietokoneiden piiri- ja emolevyt
Liitoskärjet ja –neulat	Matkapuhelimet
Hylätyt kultapinnoitetut tuotteet	Yleinen elektroniikka
Hammaslääketieteen materiaalit	Ionivaihtohartsit
Anodijäte	Keraamit
Korujen kiillotusjäte	Kultapeilit
Kaivosten rikastejätteet	Biomassa
Erilaiset kuonat	Käytetyt katalyytit
Merivesi	Puskurointijauheet
	Käytetyt pinnoituselektrolyytit
	Asentamattomat piirilevyt
	Nestesiirteet
	Matalajännitepuhelimien kontaktorit

Sekundääristen raaka-aineiden käytön tekee taloudellisesti mielenkiintoiseksi niiden sisältämä arvometallien määrä, joka on moninkertainen verrattuna primäärisiin lähteisiin. Kullan määrä luonnollisesti vaihtelee sekä malmissa että sekundäärisissä raaka-aineissa. Zhoun [2012] mukaan esimerkiksi korkein raportoitu kultapitoisuus arsenopyriitissä on ollut 15,2 ppm, kun Ogunniyi & Vermaak [2009] arvioivat piirilevyissä olevan kultaa eri julkaisuihin perustuen 80-1000 ppm. Kim et al. [2011] mainitsevat kullan määrän olevan raaka-aineen painoon suhteutettuna yleisesti noin 100-kertainen kultamalmeihin verrattuna. EUROSTAT:in [2010] raportin mukaan tonnissa matkapuhelinromua on 150-400 grammaa kultaa. Korkealaatuisena malmina voidaan pitää 5-15 g/t ja matalalaatuisena alle 3 g/t kultaa sisältävää malmia [Marsden & House 2006]. Aylmore [2012] mainitsee julkaisussaan myös 68,2 g/t kultaa sisältävän korkealaatuisen malmin.

Lisäksi piirilevyissä on huomattavia määriä kuparia, alumiinia, lyijyä, sinkkiä, nikkeliä, rautaa, tinaa sekä hopeaa ja platinaryhmän metalleja. Vanhoissa koruissa on 39-73 % kultaa ja kultakorujen valmistuksessa syntyvässä työstöjätteessä sitä on 19-52 % [Corti 2002]. Li et al. [2012] puolestaan mainitsevat, että kaikista vuonna 2008 romutetuista matkapuhelimista olisi asianmukaisesti kierrätettynä ja käsiteltynä saatu otettua talteen 1250 t kuparia, 480 t rautaa, 13 t hopeaa, 3 t kultaa ja 2 t palladiumia.

Erityisesti elektroniikkajätteen määrä kasvaa vuosittain 3-5 % ja se on tällä hetkellä nopeimmin kasvava jätetyyppi kunnallisissa jätteissä. Elektroniikkatuotteista syntyy jätettä 8 miljoonaa tonnia EU:n alueella ja 20-50 miljoonaa tonnia maailmanlaajuisesti. [Tuncuk et al. 2012] Elektroniikkajäte on luokiteltu vaaralliseksi, sillä se sisältää lyijyä, elohopeaa, arseenia, kadmiumia, seleeniä ja kuusiarvoista kromia [Pant et al. 2012]. Euroopan Unionissa on otettu käyttöön WEEE- ja RoHS-direktiivit, joiden tavoitteena on hallita jatkuvasti kasvavaa jätteen virtaa ja rajoittaa vaarallisten aineiden määrää elektroniikkalaitteissa. Varsinkin kehittyvässä maailman osassa vastaavaa hallintajärjestelmää ei toistaiseksi ole käytössä. Osin tästä syystä suuri osa hylätyistä elektroniikkatuotteista päätyy seurannan tavoittamattomiin kehittyviin maihin, missä jätteen epämääräinen prosessointi aiheuttaa haittaa ympäristölle ja ihmisille [Kahhat & Williams 2012]. Erään arvion mukaan esimerkiksi Yhdysvalloissa syntyvästä elektroniikkajätteestä 50-80 % viedään Aasiaan, Afrikkaan tai Itä-Eurooppaan käsiteltäväksi [Wang & Gaustad 2012].

Sekundäärisen kullan materiaalivirtojen määrästä on tehty lukuisia arvioita. Arvometalleja sisältävien jätteiden kierrätys ei toistaiseksi ole laajassa mittakaavassa kovin järjestelmällistä, joten paljon arvokasta metallia päätyy edelleen kaatopaikoille. Lähinnä huomiota tulee kiinnittää sekundääristen raaka-aineiden materiaalivirtojen hallintaan, jolloin sen koko potentiaalia pystytään paremmin hyödyntämään.

## **2.2 Kullan talteenotto**

### **2.2.1 Kullan hydro- ja pyrometallurgian vertailu**

Kullan talteenottoprosessit voidaan jakaa kahteen vaihtoehtoiseen menetelmään, pyro- sekä hydrometallurgiaan. Pyrometallurgiassa käytetään kuvaavasti hyvin korkeita, metalleja sulattavia ja lähtöainetta jalostavia lämpötiloja. Hydrometallurgia käyttää hy-

väkseen metallin liuotukseen ja saostukseen soveltuvia liuoksia, jolloin halutut metallit voidaan selektiivisesti erottaa lähtöaineesta.

Pyrometallurgia soveltuu korkean metallipitoisuuden lähtömateriaaleille, kun taas hydrometallurgisia menetelmiä käytetään yleisesti pieniä metallipitoisuuksia sisältävien mineraalien käsittelyssä [Nassaralla 2001]. Pyrometallurgia on käytännössä rajoittunut korkean metallipitoisuuden lähtömateriaalin käsittelyyn, sillä sulatuksen ja oheismineraalin kuonan tuottamisen kustannukset ovat korkeat [Sohn 2001]. Taulukossa 3 vertaillaan yleisimpiä prosessin valintaan vaikuttavien tekijöiden osuutta pyro- ja hydrometallurgiassa. Pyrometallurginen metallinvalmistus sisältää useita korkean lämpötilan väliprosesseja kuten pasutus, poltto, sulatus, kemiallinen muokkaus, sintraus sekä kaasufaasissa tehtävät reaktiot [Syed 2012]. Kulta esiintyy mineraalissa metallisena ja pyrometallurgisia prosesseja tarvitaan ainoastaan kullan vapauttamiseen arvottomasta oheismineraalista, johon kulta on sulkeutuneena [Nassaralla 2001].

Sekundääristä raaka-ainetta on perinteisesti käsitelty niin ikään pyrometallurgisin menetelmin. Cui & Zhang [2008] mainitsevat julkaisussaan niistä tyypillisimpiä. Esimerkiksi elektroniikkajätteen prosessointi poikkeaa mineraalien prosessoinnista oleellisesti, sillä raaka-aine on luonteeltaan erilaista. Metallipitoisuus on kaivannaisista saataviin mineraaleihin verrattuna huomattava, joten talteenotto on taloudellisesti perusteltua myös pyrometallurgisin menetelmin. Elektroniikkajäte sisältää paljon muoveja, jotka ensisijaisesti irrotetaan käsittelyn esivaiheissa. Osa muovista on kuitenkin poistettava polttamalla. Esimerkiksi kullan erottamiseen elektroniikkaromusta on Cui & Chang [2008] artikkelissa mainitussa tutkimuksessa käytetty kloorikaasulla rikastettua polttoa 300-700 °C:n lämpötilassa, jolloin kulta sekä muut metallit muodostivat metalliklorideja. Prosessin myöhemmissä vaiheissa muut metallit poistettiin selektiivisesti vaiheittain suolahapposumussa ja ammoniakki-typpihappopesulla.

Pyrometallurgian hyödyntäminen elektroniikkajätteen käsittelyssä sisältää myös eräitä haasteita, joita ei primäärisen raaka-aineen käsittelyssä ole huomioitu taulukossa 3. Esimerkiksi palonsuoja-aineet saattavat muodostaa poltettaessa dioksiineja, keraamiset sekä lasiosat lisäävät merkittävästi kuonan määrää, puhtaan metallin erotus raaka-aineesta on vaikeaa ja arvometallit saadaan otettua talteen vasta pitkän prosessin loppuvaiheessa [Cui & Chang 2008].

Taulukko 3. Pyro- ja hydrometallurgisten menetelmien hyödyt ja haitat primäärisessä kullan tuotannossa. [Sohn 2001; Nassaralla 2001\*]

Hydrometallurgia	Pyrometallurgia
<b>Edut:</b>	
Matalat pääomakustannukset pienen mittakaavan prosessille	Pääasiallinen reaktiokomponentti, happi, on edullista
Soveltuu matalan metallipitoisuuden tai kompleksisia mineraalirakenteita sisältäville malmeille	Mineraalin rikin tai edullisen hiilen käyttö polttoaineena
Soveltuu muita perusmetalleja kuin rautaa sisältäville metallioksidoille	Tuottaa stabiilia kiinteää jätettä
Prosessivirtojen tai lietteiden siirto helppoa	Lähes 100% saanto sisältäen arvometallit sivutuotteena
Korkea lopputuotteen puhtausaste (sähkösaostamalla)*	Yksinkertaiset prosessivaiheet
	Korkea kapasiteetti
	Ei ole herkkä muutoksille yhtenäiselle materiaalin syötölle
<b>Haitat:</b>	
Suuri sähkön ja muun polttoaineen kulutus	Sulan materiaalin käyttö
Edellyttää erilaisten kalliiden reagenssien käyttöä	Haastavat prosessiolosuhteet
Myrkyllisten kemikaalien käyttö*	Korkea energiantarve*
Monimutkainen tuotantolaitoksen suunnittelu	Suuri metallivarasto
Muodostaa nestemäisiä ja kiinteitä vaikeasti hävitettäviä jätteitä	Korkea alkusijoituspääoman määrä*
Hidas reaktionopeus	NO <sub>x</sub> -, SO <sub>2</sub> - ja CO-päästöt*
Matala kapasiteetti	
Vaatii yhtenäisen materiaalisyötön	

Hydrometallurgia perustuu reaktioihin, joissa uutetaan, puhdistetaan sekä talteenotetaan mineraaleja ja metalleja liuosympäristössä [Marsden & House 2006]. Metallurgisen teollisuuden raaka-aineiden jalostaminen muuttuu vaikeammaksi yhä köyhempien ja epäpuhtaampien materiaalien myötä, mikä puoltaa hydrometallurgisten prosessien käyttöä [Aromaa 1990]. Kwakin et al. [2010] mukaan hydrometallurginen menetelmä on pyrometallurgista prosessia tarkempi, ennustettavampi ja helpommin kontrolloitavissa.

Kuten taulukossa 3 mainitaan, hydrometallurgian avulla pystytään käsittelemään hyvin kompleksisia mineraalirakenteita. Prosessi on tarvittaessa hyvin selektiivinen, jolloin voidaan liuottaa ainoastaan haluttu mineraali. Lämpötilat ovat yleensä pyrometallurgisia menetelmiä alhaisempia, jolloin reaktiot tapahtuvat huomattavasti hitaammin. Tästä syystä hydrometallurgiset prosessit vaativat vastaavasti suurempia reaktoreita ja

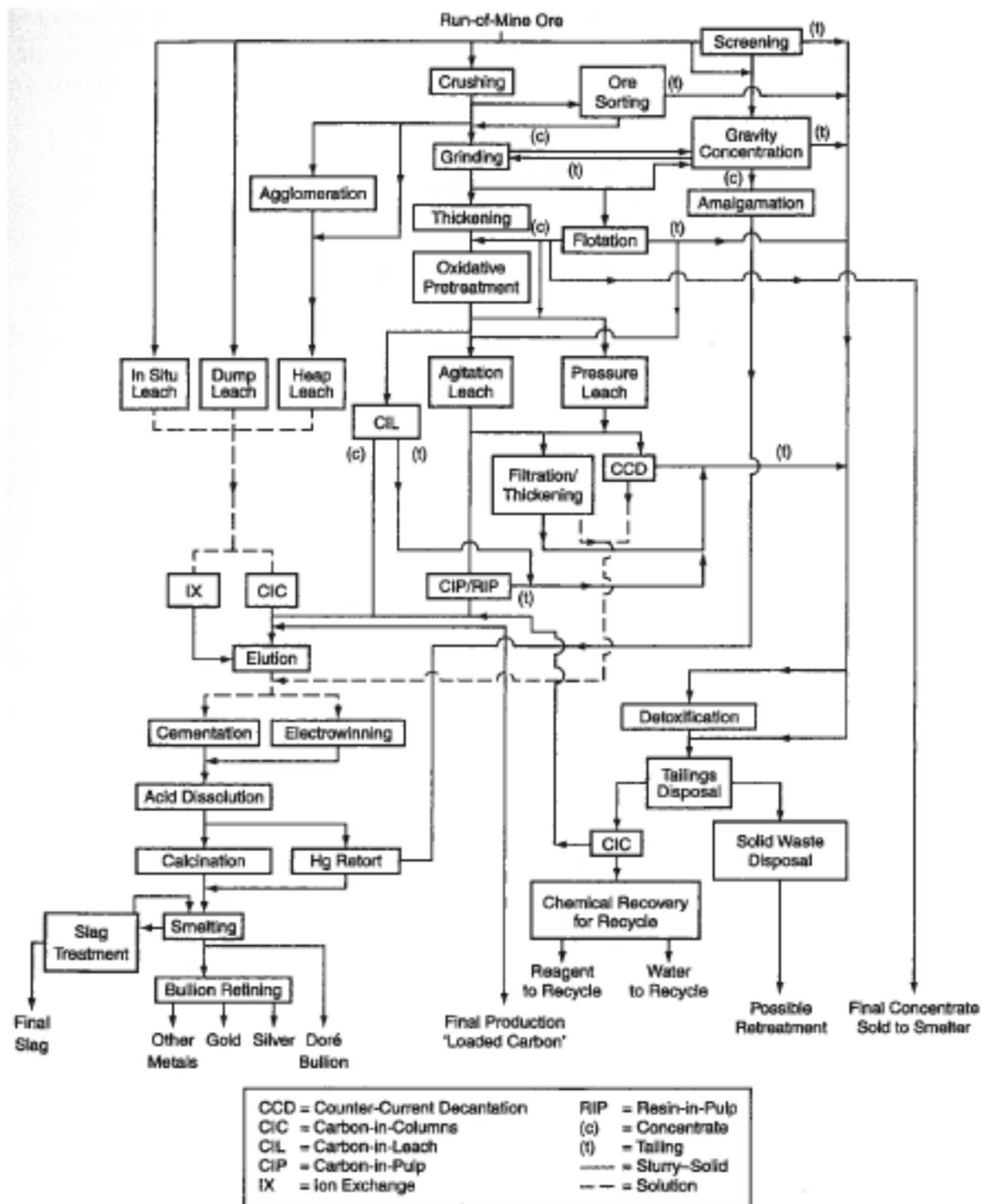
malmin prosessoiminen kaupalliseksi tuotteeksi on hidasta. Myös hydro- ja pyrometallurgian ympäristörasitus on varsin erilainen. Kun pyrometallurgiassa tuotetaan huomattavia määriä typen ja rikin oksideja, päädytään hydrometallurgiassa käsittelemään suuria määriä osittain hyvin vaarallista kiinteää tai nestemäistä jätettä.

### **2.2.2 Kullan hydrometallurginen talteenotto**

Tässä luvussa käsitellään tärkeimpiä hydrometallurgisia yksikköprosesseja ja hydrometallurgisen liuotuksen teoriaa käydään yksityiskohtaisemmin läpi luvussa 3. Hydrometallurgisen käsittelyprosessin yleinen juoksukaavio on esitetty kuvassa 2. Esiintymän luonteesta ja sen sisältämästä arvometallin pitoisuudesta riippuen prosessiin valitaan kustannustehokkaimmat menetelmät. Kuten kuvasta 3 ilmenee, maaperän ominaisuudet sekä poliittinen ja taloudellinen tilanne vaikuttavat olennaisesti prosessi- ja kaivantomenetelmien valintaan teknisten ja mineralogisten seikkojen lisäksi. Kasaliuotusmenetelmä sopii hyvin köyhille malmeille ja paljon sivukiveä sisältävälle materiaalille [Aromaa 1990]. Sitä sovelletaan myös hienojakoisille malmeille, joita ei pystytä rikastamaan flotaatiolla [Bosecker 1997].

Reaktoriliuotuksessa puolestaan materiaali prosessoidaan paremmin kontrolloidusti ja paljon kasaliuotusta nopeammin. Ennen reaktorissa tehtävää liuotusta hyödynnettävä aines esikäsitellään liuotusprosessin tehokkuuden optimoimiseksi. Yleisesti liuotusprosessin käytön edellytyksenä on, että arvometalli liukenee riittävän edulliseen liuottimeen, sen talteenotto voidaan suorittaa taloudellisesti ja liuenneet epäpuhtaudet ovat erotettavissa liuoksesta [Aromaa 1990].

Liuotuksen optimoimisen tekee haastavaksi käsiteltävä raaka-aine, koska hydrometallurgisella prosessilla uutettava kulta on usein kiinnittyneenä toisiin metalleihin, yhdisteisiin tai alkuainematriiseihin. Ensiksi mainittu tulee kyseeseen elektroniikan jätteen käsittelyssä, jossa kultaa on pinnoitettu mm. kuparin päälle. Maaperän malmin matriisiin sitoutunut refraktorinen kulta on niin ikään liuotusprosessia haastava raaka-ainetyyppi.

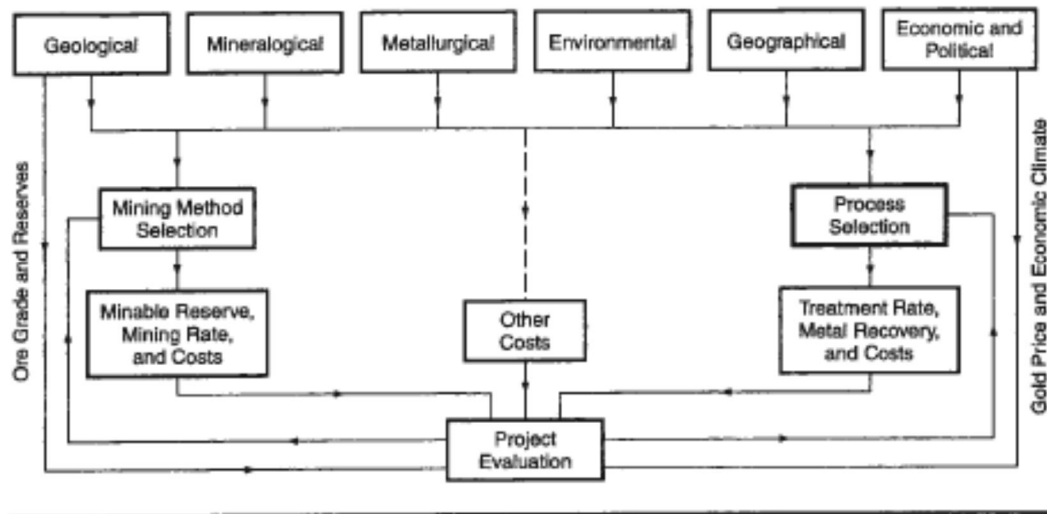


Kuva 2. Kullan hydrometallurgisen prosessin yleiskaavio [Marsden & House 2006].

Liutuksen jälkeen arvometallia sisältävä liuos käsitellään selektiivisesti ja konsentroidaan talteenottoa varten. Huomioitavaa on esikäsittelyssä sekä liutuksen jälkeisissä vaiheissa syntyvän jättemateriaalin määrä, joista osa pystytään hyödyntämään uudelleen liuoksia kierrättämällä tai regeneroimalla.

Hydrometallurgiset prosessit rakennetaan raaka-aineen luonteeseen perustuen. Tästä syystä yleistävää, mutta samanaikaisesti usealle raaka-aineelle soveltuvaa juoksukaa-

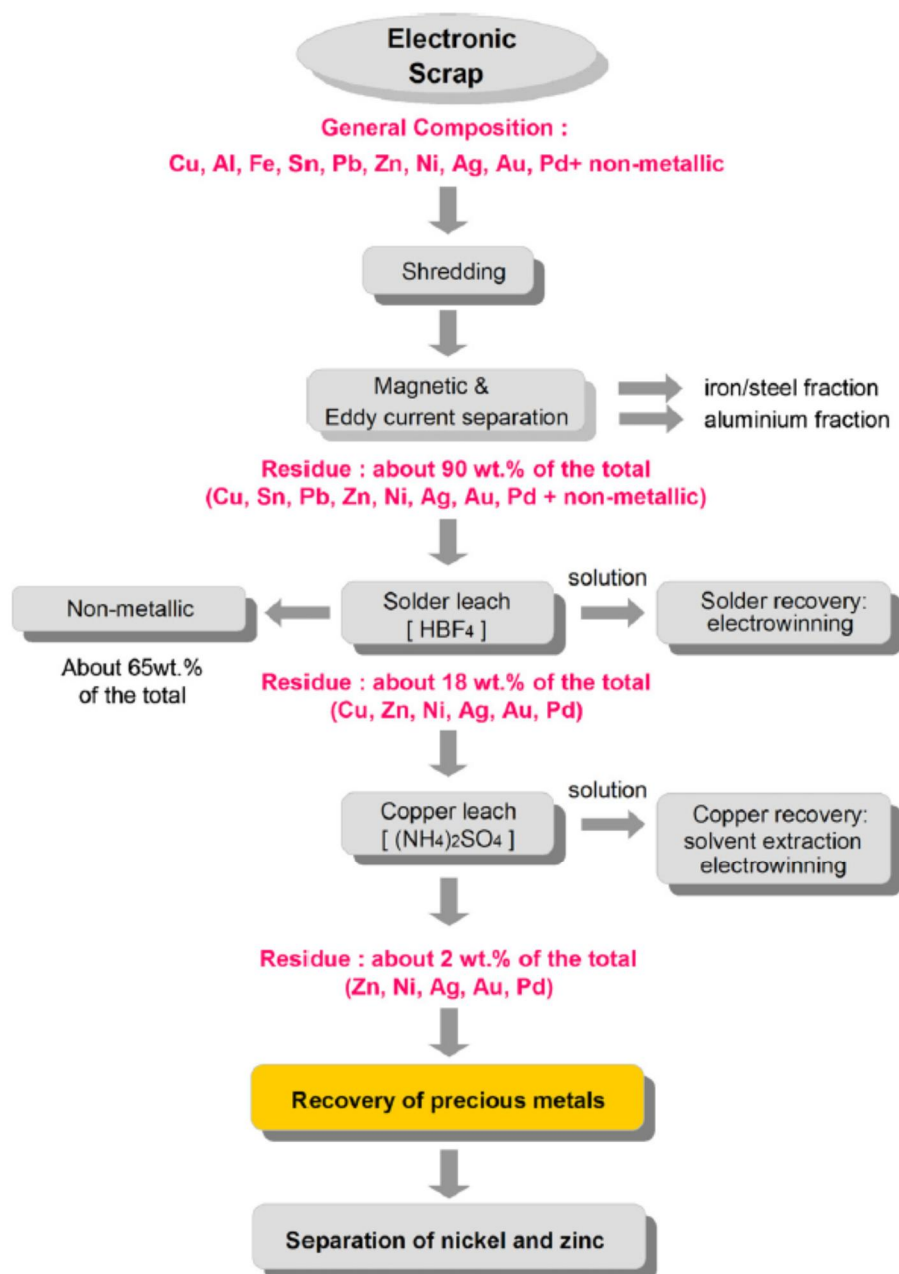
viota ei pystytä muodostamaan. Esimerkiksi Marsden & House [2006] määrittävät teoksessaan useita erilaisille kultaa sisältäville raaka-aineille räätälöityjä käsittelyprosesseja.



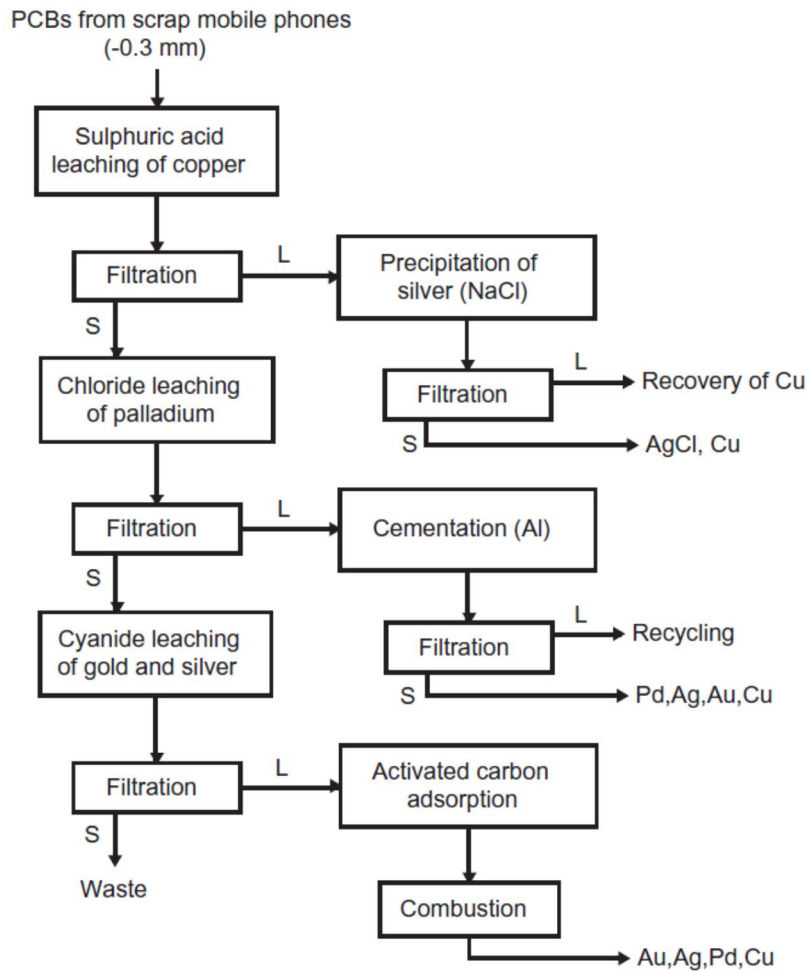
Kuva 3. Prosessivalintaan vaikuttavat tekijät [Marsden & House 2006].

Kuvassa 2 esitetystä juoksukaaviosta voidaan päätellä, yksikköprosesseja on lukuisia ja kunkin käyttöönotto riippuu käsiteltävästä raaka-aineesta. Sekundäärisiä raaka-aineita prosessoitaessa sovelletaan yleensä kuvan 2 kaltaista, alun perin primääriselle raaka-aineelle suunniteltua juoksukaaviota. Sekundäärisessä materiaalissa on arvometalleja huomattavia määriä, joten liuotus tehdään aina kontrolloidusti ja tehokkaasti reaktoreissa eikä kasaliuotusta hyödyntäen. Metallit ovat tavallisesti näissä materiaaleissa myös melko puhtaita toisin kuin malmeissa, minkä vuoksi esikäsittelyt on räätälöitävä sekundääriselle raaka-aineelle erikseen. Raaka-aineessa on metallin ohella mm. muovia ja keraamisia materiaaleja, joiden määrän vähentämiseksi tai täydelliseksi poistamiseksi on suunniteltava asianmukaisia ja perinteisistä yksikköprosesseista poikkeavia käsittelyvaiheita. Kuvissa 4 sekä 5 on esitettyinä eräiden elektroniikkajätteen talteenottoon suunniteltujen prosessien juoksukaaviot.





Kuva 4. Prosessihdotelma metallien talteenottoon elektroniikkaromusta Park & Frayn [2009] mukaan.



Kuva 5. Prosessiehdotelma kuparin ja arvometallien (Au, Ag, Pd) hydrometallurgisesta talteenotosta piirilevyjätteestä Tuncukin et al. [2012] mukaan.

Kullan hydrometallurginen käsittely ja sen valmistelu jakaantuvat Marsden & Housen [2006] taulukon 4 mukaisiin yksikköprosesseihin. Varsinaisiin hydrometallurgisiin menetelmiin kuuluvat näin ollen prosessit, jotka seuraavat malmin fysikaalista ja pintakemiallista muokkausta. Hydrometallurgisissa yksikköprosesseissa käsiteltäväksi tulee näin konsentroitua esirikastetta, josta on poistettu huomattava määrä oheismateriaalia. Hydrometallurgiassa tärkeimmät yksikköprosessit ovat liuotus, liuospuhdistus ja konsentointi sekä talteenotto [Sohn 2001].

Taulukko 4. Kullan valmistuksen yksikköprosessit. [Marsden & House 2006]

Yksikköprosessi	Prosessiluokitus
Partikkelikoon pienennys, jauhatus	Fysikaalinen
Luokitus	Fysikaalinen
Kiinteä-neste separointi	Fysikaalinen ja pintakemiallinen
Konsentroidi	Fysikaalinen ja pintakemiallinen
Hapettava esikäsittely	Hydro- tai pyrometallurginen
Liuotus	Hydrometallurginen
Puhdistus ja konsentroidi	Hydrometallurginen
Talteenotto	Hydrometallurginen
Jalostus	Hydro- tai pyrometallurginen
Jätteen poisto ja käsittely	Hydrometallurginen

### Lähtömateriaalin esikäsittely

Jauhatuksella pyritään ensisijaisesti vapauttamaan kulta ja kultaa sisältävät mineraalit siten, että niitä voidaan käsitellä tehokkaasti myöhemmissä prosessin vaiheissa. Jauhatuksen asteen tulee olla riittävä huomioiden liuotustapa sekä fysikaaliset esikäsittelyt. Käytännössä jauhatusaste optimoidaan prosessin kustannuksiin ja saantoon suhteuttaen. Jauhatusyksiköissä suoritetaan prosessin tehokkuuden lisäämiseksi myös materiaalin luokitus syklonien ja luokittimien avulla. [Marsden & House 2006]

Sekundäärysten kultaa sisältävien materiaalien käsittely aloitetaan erottelemalla selkeät materiaalikonaisuudet ja komponentit toisistaan, jolloin syntyy homogeenisempaa jätettä raaka-aineen mukaisesti. Metallit, muovit ja keraamiset materiaalit jaetaan erilleen. Materiaali voidaan lisäksi erotella painovoiman, magneettisten tai sähköisten menetelmien avulla fysikaalisesti, jolloin voidaan käyttää selektiivisesti hyväksi esimerkiksi eri metallien magneettisia ominaisuuksia [Tuncuk et al. 2012; Bigum et al. 2012].

Kultaa sisältävän materiaalin varsinainen mekaaninen prosessointi aloitetaan myös jauhatuksesta samasta syystä kuin primäärisellä raaka-aineella. Esimerkiksi kuvan 5 prosessiesimerkin piirilevyraaka-aine jauhettiin noin 0,3 mm partikkelikokoon ennen liuotusta. Cui & Chang [2008] mukaan piirilevyraaka-aineen murskaus ja jauhaminen riittävän pieniksi partikkeleiksi ovat tärkeitä esivaiheita, sillä monikerroksiset rakenteet estävät muutoin liuoksen pääsyn materiaalin sisäosiin. Tuncuk et al. [2012] toteavat julkaisussaan alle 2 mm partikkelikoon riittävän kuparin täydelliseen talteenottoon tietokone- ja piirilevymurskasta. Yang et al. [2011] puolestaan saivat kuparin liukenemaan tehokkaasti alle 1 mm partikkelikoon piirilevymurskalle.

Kultaa sisältävän osuuden lisääminen on oleellista, sillä se vähentää arvottoman ja mahdollisesti prosessia häiritsevän materiaalin määrää myöhemmissä käsittelyvaiheis-

sa. Näin painoonsa nähden suhteellisesti enemmän kultaa sisältävä esirikaste pystytään käsittelemään mahdollisimman tehokkaasti. Painovoimalla tehtävästä esirikasteen luokituksesta kultaa sisältävä konsentraatti voidaan siirtää suoraan syanidiliuotukseen ja mikäli kultapitoisuus on 300-500 g/t, suoraan sulatukseen. [Marsden & House 2006]

Vaihtoehtoisesti raaka-ainetta rikastavaa käsittelyä voidaan jatkaa flotaatiolla, jossa käsitellään nesteessä selektiivisesti erottuvia mineraaleja tai materiaaleja. Primäärisessä kullantuotannossa flotaatiota hyödynnetään erityisesti sulfideista koostuvan malmin rikastamisessa. Sulfidit sekä eräät muut mineraalit ovat luonteeltaan hydrofobisia, jolloin flotaation avulla suoritettava suspension selektiivinen erottelu on mahdollista [Sohn 2001]. Flotaation avulla vapaa kulta voidaan erottaa kultaa sisältävistä sulfideista ja lisäksi on mahdollista erotella kultaa sisältämätön mineraaliaines sekä liotusprosessia häiritsevät mineraalit. Myös kultaa sisältävät eri mineraalityypit voidaan erotella. [Marsden & House 2006] Flotaatiossa käytetään selektiivisyyden lisäämiseksi apuaineita kuten vaahdotteita ja esimerkiksi ksantaatteihin tai ditiofosfaatteihin perustuvia kerääjäkemikaaleja [Dunne 2012].

Flotaatiota voidaan käyttää hyväksi myös hydrofobisia materiaaleja sisältävien sekundääristen raaka-aineiden esikäsitelyssä. Ogunniyi & Vermaak [2009] suorittivat flotaatiokokeita piirilevymurskalle ja havaitsivat materiaalin muoviosien vaahdottuvan hydrofobisina. Tuloksena oli flotaation alitetta, jonka metallipitoisuus oli huomattavasti alkuperäistä syötettä korkeampi.

Refraktorisia kultamalmeja liuotettaessa reagenssien kulutus kasvaa yleensä voimakkaasti ja saanto on heikkoa. Tällöin refraktorinen mineraali voidaan esikäsiteltyä hapettaa osittain tai kokonaan, jolloin kulta saadaan tehokkaammin liukenemaan. Marsden & House [2006] mainitsevat varteen otettavimpina vaihtoehtoisina menetelminä monille malmityypeille hyvin soveltuvan pasuttamisen, sulfideja tehokkaasti ja verrattain ympäristöystävällisesti hapettavan autoklaavikäsitelyn, hitaan mutta erittäin ympäristöystävällisen bioliuotuksen sekä karbonaattimalmien kultaa takaisin adsorboivan (preg-robbing) ominaisuuden passivointiin käytettävän kloorauksen.

### Liuotus

Liuotus on ensimmäinen varsinaisesti hydrometallurginen vaihe koko prosessissa. Siinä tehtävänä on liuottaa haluttu tai halutut mineraalien osat, jolloin niitä voidaan jatkossa edelleen selektiivisesti jalostaa. Esikäsitelyssä muokattu mineraalirikaste pitää olla ominaisuuksiltaan vähän liuotinreagensseja kuluttavaa sekä muodoltaan huokois-

ta, jolloin liuoksen ja kiintoaineen välille saadaan mahdollisimman suuri kontaktipinta [Aromaa 1990]. Kullan liuotuksessa käytetään yleisimmin syanidia, joka muodostaa kullan kanssa liukoisen kompleksin. Yli 90 % merkittävistä kullan tuotantoyksiköistä käyttää liuotusprosessissaan syanidia [Mudder & Botz 2004; Deschenes 2012]

Kuvien 4 ja 5 juoksukaavioissa kupari liuotetaan muita metalleja sisältävästä konsentraatista omassa yksikköprosessissa pois ja otetaan talteen. Elektroniikkakomponentit sisältävät myös juotteita, jotka ovat tinaa tai lyijyä. Typpihappokäsittely poistaa molemmat metallit ja edelleen erottelee ne stannaattisakaksi ja liukoiseksi lyijynitraatiksi [Yang et al. 2011].

Piirilevyt sisältävät metalleista eniten kuparia, noin 16 p-% [Park & Fray 2009; Pant et al. 2012]. Vastaavassa materiaalissa on Pantin et al. [2012] mukaan kultaa 110 ppm. Kupari liukenee hapettavassa rikkihappoliuoksessa, johon on lisätty hapettimeksi vetyperoksidia ja mahdollisesti lisäksi happikaasua [Yang et al. 2011]. Suuri kuparin määrä saattaa häiritä arvokkaampien metallien liuotusta myöhemmissä vaiheissa, joten sen liuottaminen etukäteen on perusteltua. Esimerkiksi Kim et al. [2011] havaitsivat happamassa kloridiliuoksessa tehdyssä kokeessa kuparin liukenemisreaktion olevan hallitseva kullan liukenemisen kustannuksella. Varsinaisessa arvometallin liuotuksessa tulisiakin pystyä ohjaamaan kompleksinmuodostuminen reagenssin ja arvometallin välille.

Kultaa sisältävän malmirikasteen reaktoriliuotuksesta saatava useimmiten matalan konsentraation kultapitoinen liuos voidaan käsitellä joko suoralla talteenotolla tai vaihtoehtoisesti konsentroida se taloudellisista syistä. Kullan liuotus tuottaa tyypillisesti laimeita, alle 3 g/t kultaa sisältävää liuosta ja monesti liuoksen mukana on myös erinäisiä epäpuhtauksia. Korkeamman kultapitoisuuden liuoksia voidaan tuottaa ainoastaan intensiivisellä syanidiliuotuksella sekä perinteisellä liuotuksella mikäli malmin kultapitoisuus on vähintään 30 g/t. [Marsden & House 2006] Perinteisen syanidiliuotuksen parametrit on kuvattu luvussa 3.

### Talteenotto

Laimeat kultaliuokset voidaan konsentroida neste-nesteuutolla, aktiivihiili- tai ioninvaihtohartsiaisorptiolla tai näiden yhdistelmällä [Marsden & House 2006]. Näitä kaikkia on myös tutkittu hyvin tuloksin sekundäärisistä raaka-aineista liuotetun kullan talteenotossa [Cui & Zhang 2008; Syed 2012]. Tosin sekundääristen raaka-aineiden korkean kultapitoisuuden ansiosta liuoksiin on mahdollista uuttaa huomattavia määriä

kultaa, kuten Kimin et al. [2011] tutkimuksessa, jossa kultaa liukeni kloridipitoiseen liuokseen noin 67 mg/l.

Neste-nesteuutto perustuu menetelmään, jossa vesiliuoksen metalli-ionit otetaan talteen uuttoaaineen avulla. Uuttoaaine on yleensä liuotettu orgaaniseen liuottimeen. Uutossa on kontaktissa kaksi toisiinsa liukenematonta faasia: vesi- sekä orgaaninen liuos. Ensimmäisessä vaiheessa orgaaninen faasi kerää selektiivisesti halutun metalli-ionin emäliuoksesta. Orgaaninen faasi siirretään toiseen vesiliuokseen, jossa takaisinuuton avulla metalli-ionit siirtyvät puhtaaseen vesiliuokseen saostettaviksi. [Aromaa 1990]

Bulgariu & Bulgariu [2011] määrittelevät julkaisussaan neste-nesteuuton etuja ja haittoja. Etuina mainitaan nopea reaktiokinetiikka ja soveltuvuus eri olosuhteisiin eri metallipitoisuudessa, pH-arvossa, lämpötilassa tai ionivahvuuksilla. Liuotin voidaan myös kätevästi ottaa talteen ja kierrättää. Haittoja artikkelin mukaan ovat useimpien liuottimien myrkyllisyys, palonherkkyys, haihtumisalttius sekä useat ympäristöhaitat. Monia kullan uuttoon suunniteltuja liuottimia joudutaan lisäksi käyttämään suuria määriä, mikä tekee prosessista taloudellisesti epäedullisen.

Aktiivihiiliadsorptio otettiin alun perin käyttöön 1970-luvun lopulla, kun Merrill-Crowe -sinkkisaostus haluttiin korvata vähemmän pääoma- ja toimintakustannuksia vaativalla menetelmällä köyhien ja vaikeasti käsiteltävien malmien käsittelyssä. Aktiivihiiltä käytetään kullan adsorptiossa kahdella tavalla. CIP-prosessi (Carbon In Pulp) perustuu liuenneen kullan adsorptioon liuotusvaiheen jälkeisestä uutemassasta. CIL-prosessissa (Carbon In Leach) aktiivihiili sijoitetaan suoraan liuotusreaktoriin. Hybridimenetelmässä sarjaan asetetuista reaktoreista yksi tai kaksi ensimmäistä reaktoria eivät sisällä aktiivihiiltä ja jälkimmäisissä sitä taas on. CIL-prosessin etuja ovat matalammat pääomakustannukset pienemmän reaktorimäärän ansiosta ja parempi kullan saanto pregrabbing- sekä preg-borrowing -mineraaleista. Sitä suositaan myös prosessoitaessa köyhiä malmeja ja tarvittaessa nopeaa liuotusta. Haittoina CIP-prosessiin verrattaessa mainitaan pienempi kullan adsorptio laimeampien liuosten takia, suurempi aktiivihiilen varastointitarve ja siitä johtuva kullan sitoutuminen. Lisäksi haitoiksi voidaan lukea pumppauksesta johtuva aktiivihiilimassan jauhautuminen, pienempi suositeltu aktiivihiilen pitoisuus sekä korkeammista uutto- ja regenerointikustannuksista ja aktiivihiilen hävikistä johtuvat suuremmat toimintakustannukset. [Staunton 2012]

Ionivaihto on aktiivihiilelle vaihtoehtoinen adsorptiomenetelmä. Ionivaihdolla on useita käyttökohteita liuksissa olevien pienten epäpuhtauksien poistossa. Ionivaihtoon käytetään synteettistä polymeerihartsia, jonka matriisi on modifioitu anioniseksi tai

kationiseksi [Aromaa 1990]. Hartsit on halkaisijaltaan 0,25-1,1 mm helmimäistä materiaalia, jonka suurin käyttölämpötila on 60-70 °C [Staunton 2012]. Ionivaihdon ensimmäisessä vaiheessa hartsimassa ladataan laimealla ioneja sisältävällä liuoksella ja toisessa vaiheessa adsorboidut ionit uutetaan konsentroiden toiseen liuokseen [Gomes et al. 2001].

Ionivaihtoa käytetään kullan liuotusprosesseissa aktiivihiltä vastaavasti RIL- (Resin In Leach) sekä RIP-menetelminä (Resin In Pulp). Ionivaihtohartsit ovat immuuneja järjestelmän orgaanisille epäpuhtauksille. Niiden suorituskyky säilyy myös savimaisia mineraalilaitteita käsiteltäessä eivätkä ne adsorboi kalsiumia, mikä poistaa happopesun tarpeen. Muina etuina aktiivihilleen verrattuna mainitaan mahdollisuus parempaan kullan saantoon preg-robbing malmeista, kullalle erittäin selektiiviset hartsit, potentiaalisesti suurempi adsorptiokapasiteetti ja -kinetiikka sekä kulutuksen kestävyys. Huonoina puolina esiin tulevat mm. aktiivihiltä pienemmästä partikkelikoosta johtuva kasvanut seulonnan tarve RIP-menetelmässä, perinteisten vahvojen alkalihartsien huonompi selektiivisyys perusmetallien suhteen ja noin kymmenen kertaa korkeampi hinta. [Staunton 2012]

Viime vuosina on saatu laajasti tietoa myös biosorbenttien, kuten sienien, levien, bakteerien sekä luonnonpolymeerien soveltuvuudesta kullan adsorptioon [Cui & Zhang 2008]. Biosorptiota käsitellään tarkemmin toisaalla tässä työssä.

Kullan suora talteenotto laimeista liuoksista onnistuu tehokkaasti lähinnä vain sinkkisementaatiolla [Marsden & House 2006]. Elektrolyyysiä voidaan käyttää talteenotto-menetelmänä konsentroiduille liuoksille, jos kultaa on liuoksessa riittävän paljon [Poisot-Diaz et al. 2008]. Yli 30 g/t kultaa sisältäviä liuoksia saadaan tyypillisesti eluotua kullan adsorbenteista kuten ionivaihtohartsista tai aktiivihillestä. Tällöin lopullinen talteenotto voidaan tehdä rajatulla elektrolyyysikennomäärällä, kun virrantiheys on tarpeeksi suuri. Sinkkisementaatio soveltuu niin ikään konsentroiduille kultaliuoksille. [Marsden & House 2006]

Hydrometallurginen prosessi tuottaa suuria määriä sivukivistä, oheismineraaleista, lietteistä ja sakoista koostuvaa jätettä. Kemiallisesta prosessista syntyvät jätevedet täytyy tarpeen mukaan käsitellä ympäristölainsäädännön hyväksyttävällä menetelmällä. Jätteen käsittely saattaa sisältää myrkyllisten reagenssien prosessointia myrkyttömäksi tai joissakin tapauksissa arvometallien talteenottoa prosessiliuoksista [Marsden & House 2006].

Rikastusjäte saattaa myös edelleen sisältää arvokkaita metalleja, joita ei ole pystytty ottamaan talteen hydrometallurgisessa prosessissa. Näin ollen voidaan harkita mahdollisia toimenpiteitä sen ottamisesta uudelleenkäsittelyyn. Rikastusjätettä voidaan edelleen prosessoida esimerkiksi kasaliuotuksella, jossa kiertoaika on kuukausia [Aromaa 1990]. Pitkästä käsittelyajasta huolimatta arvometallia sisältävä materiaali voidaan kuitenkin edullisesti käsitellä ja vähentää samalla hukkaan menevän arvometallin määrää.



### 3 KULLAN LIUOTTAMINEN SYANIDIVAPAASTI

#### 3.1 Kullan liukenemisen edellytykset

Kultaa on hydrometallurgian historiassa liuotettu useilla menetelmillä. Teknisellä tuotannon tasolla toteutetut prosessit käyttävät kuitenkin lähes yksinomaan syanidiliuotusta, jossa syanidi kompleksoi kullan liukoiseen ja siten käsiteltävään muotoon. Syanidin käytön riskit ympäristön tai työturvallisuuden kannalta ovat selkeästi tiedossa, mikä toimii ajavana voimana uusien vaihtoehtojen tutkimuksille. Syanidin korvaavilla prosesseilla on saatu varteenotettavia tuloksia tutkittaessa kullan liuotusta malmirikaasteista kuten esimerkiksi Aylmore [2001], Kholmogorov et al. [2002] ja Abbruzzese et al. [1995] julkaisuissaan. Uusien, muuten hydrometallurgisesti soveltuvien vaihtoehtojen kaupallista käyttöönottoa hidastaa pääosin tuotannon kannattavuuden näkökulmasta tärkeä prosessikemikaalien kulutus ja siihen liittyvät korkeammat kemikaalikustannukset. Hydrometallurgisen prosessin suurin etu on korkea selektiivisyys, jolloin se soveltuu hyvin myös kierrätettävän sekundäärisen raaka-aineen käsittelyyn [Aromaa 1990].

Kullan hapettuminen on sähkökemiallinen reaktio, joten liukenemisen kinetiikkaa voidaan mallintaa metallien korroosioteorian avulla [Senanayake 2004]. Liuotusprosesseja vertailtaessa tulee määrittää liuoksessa olevien kemikaalien, kullan ja liuotettavaksi tarkoitetun raaka-aineen väliset reaktiot. Kullan täytyy hapettua siirtyäkseen liukoiseen kompleksimuotoon ja kyseessä on tällöin redox-reaktio, jossa reaktioon liittyy pelkistytävä kullan hapettava komponentti kuten vesiliuokseen liuennut happi. Kullan hapetusasteet ovat metallisen kullan ( $\text{Au}^0$ ) lisäksi  $\text{Au}^+$  ja  $\text{Au}^{3+}$ . Liuotuskemikaalin käytön tavoitteena on muodostaa liukoinen kultakompleksi kemikaalin tarjoaman ligandin ja kultakationin välille. Kompleksin stabiilisuus on koko talteenottoprosessin näkökulmasta merkittävä, joten liuotukseen on luotava sitä ylläpitävät olosuhteet.

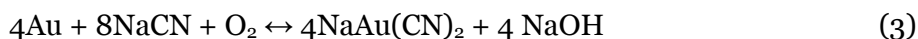
Yleisesti kompleksin muodostumista ja tasapainovakion muodostumista voidaan kuvata reaktiolla (1) ja (2):



$$\frac{[MX_6]}{[M][X]^6} = \beta_6 \quad , \quad (2)$$

kuten tässä esimerkissä käytetyn kuuden toisiaan seuraavan reaktioaskelman kompleksoitumisreaktiossa M on liukeneva metalli, X ligandi ja  $\beta$  yhteenlaskettu reaktion tasapainovakio. [Swaddle 1997]

Taulukossa 5 on vertailtu eräiden liuotuskemikaalien ja kullan muodostamien kompleksien stabiiliutta ja niiden syntymiseen vaadittavaa pH-aluetta ja redox-potentiaalia standardivetyelektrodipotentiaalin (SHE) suhteen. Syanidi-kultakompleksi on hyvin pysyvä eli liuotusprosessin näkökulmasta katsottuna syanidi on erittäin käyttökelpoinen kullan liuotin. Syanidin ja kullan reaktio voidaan esittää monella tavalla, mutta yleisimmin hyväksytty on Elsnerin muodostama reaktioyhtälö (3) [Deschenes 2012].



Kulta muodostaa verrattain stabiileja komplekseja myös tiosulfaatin, tiosyanaatin, tioureaan sekä halidien kanssa, joten niitä pystytään lähtökohtaisesti myös hyödyntämään hydrometallurgiassa.

Liukenemisprosessin termodynamiikan tutkimiseen voidaan käyttää Pourbaix-diagrammia, jossa esitetään liukenevan metallin termodynaamisesti stabiilit osalajit pH-elektrodipotentiaali -kuvaajassa. Diagrammista selviävät suotuisat liuosolosuhteet kultakompleksin muodostumiseksi pH-arvon ja redox-potentiaalin suhteen.

Liukenismekanismissa reaktioon osallistuu aina yksi tai useampi redox-reaktio. Reaktion spontaanille tapahtumiselle voidaan laskea termodynaamiset edellytykset sekapotentialiteorian avulla. Määrittämiseen käytetään taulukoituja, laskettuja tai mitattuja potentiaaleja ja reaktion ajava voima syntyy positiivisesta systeemin kenojännitteestä. Spontaanin reaktion hapetusreaktion potentiaali on tällöin pelkistysreaktion potentiaalia matalampi. [Aromaa 2010]

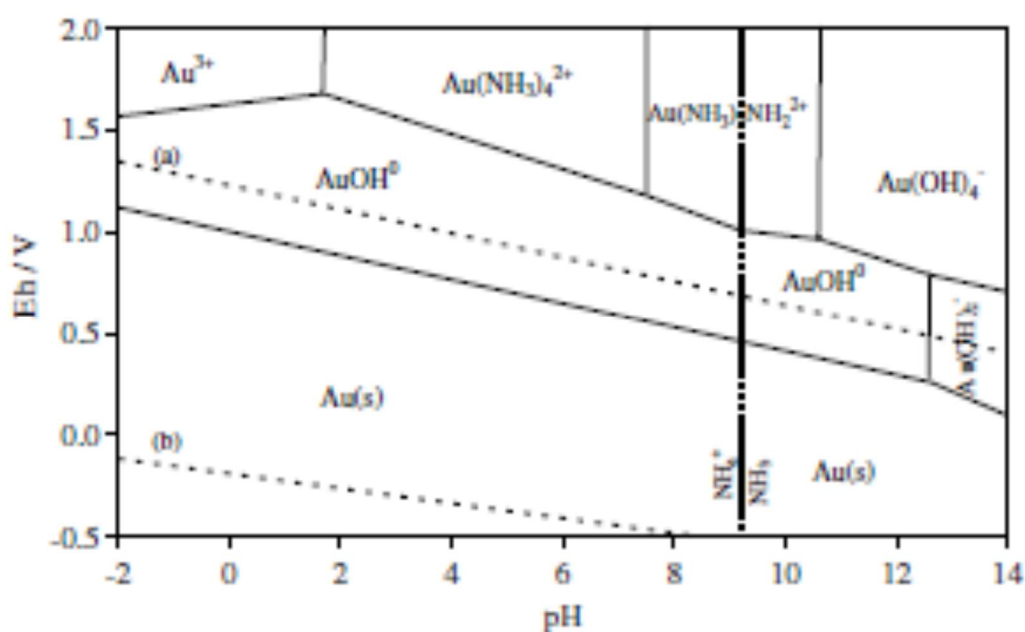
Taulukko 5. Kultakompleksien stabiiliusvakiot, T=25°C. [Aylmore 2012, mukailen]

Kultakompleksi Au (I) tai Au (III)	Stabiilisuus Log $\beta_2$ tai $\beta_4$	$E_o$ Au (I tai III) / Au (V vs. SHE)	pH-alue
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	38,3	-0,57	>9
$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	17,1	0,66	<3
$\text{Au}(\text{SCN})_4^-$	43,9	0,66	<3
$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	28,7	0,17	8-10
$\text{Au}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2^+$	23,3	0,38	<3
$\text{AuCl}_2^-$	9,1	1,11	<3
$\text{AuCl}_4^-$	25,3	1,00	
$\text{AuBr}_2^-$	12,0	0,98	5-8
$\text{AuBr}_4^-$	32,8	0,97	
$\text{AuI}_2^-$	18,6	0,58	5-9
$\text{AuI}_4^-$	47,7	0,69	

Kuvassa 6 on esitettyä Pourbaix-diagrammi kullalle ammoniakki-vesiliuoksessa. Voidaan nähdä, että haluttaessa kullan ammoniumkomplekseja on liuoksen metallipinnalle tarjoaman pH-arvon oltava välillä 2-10,5 ja liuoksen potentiaali tulee olla pH-arvosta riippuen 1,1-1,6 V. Oikean kompleksin käyttäminen on tärkeää, sillä liukoisuus vaihtelee niiden välillä paljon. Esimerkiksi kultahydroksidin liukoisuus veteen on vain 6 mg/l, kun taas kultakloridin 441 g/l [Senanayake 2004]. On selvää, että runsasliukoinen kompleksi soveltuu tarkoitukseen huomattavasti paremmin ja niukkaliukoista kompleksia puolestaan tulee välttää, mikäli tavoitteena on käsitellä kultaa liukoisessa muodossa.

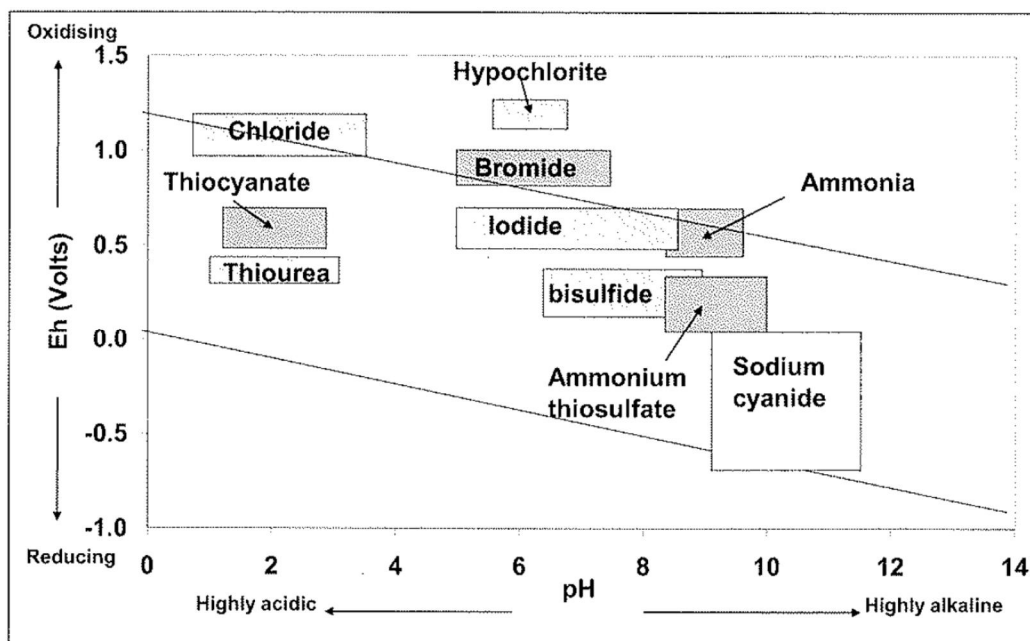
Taulukossa 5 nähdään huomattavia eroja eri liuosten välillä olosuhteissa, joissa niitä kullan liuotukseen käytetään. Stabiilien kultakompleksien muodostuminen saavutetaan joko hapettavassa tai syanidin tapauksessa pelkistävässä olosuhteessa. Kullan liuotukseen soveltuvia olosuhteita eri liuosten välillä voidaan vertailla visuaalisemmin kuvan 7 tavalla Pourbaix-diagrammiin sijoitettuna. Lähinnä ammoniakkiin, tiosulfaattiin ja syanidiin pohjautuvia prosesseja käytetään emäksisessä liuosympäristössä. Tiosyanaatin, tioureaan ja kloridin hyödyntämiseen suunnitellut prosessit puolestaan toimivat

happamassa. Bromidi- ja jodidiliuokset pystyvät muodostamaan kultakomplekseja heikosti happaman ja heikosti emäksisen välisellä pH-alueella. Syanidia lukuun ottamatta kultakompleksi muodostuu taulukon 5 liuoksilla kuitenkin vain hapettavissa olosuhteissa.



Kuva 6. Eh-pH -diagrammi Au(O/I/III)-NH<sub>3</sub> systeemille 25 °C:ssa.  $c(\text{Au (I/III)})=10^{-5}$  [Senanayake 2004].

Syanidiliuotus on tehtävä syanidi-ionin hydrolysoitumisen estämiseksi yli pH 9:ssä. Kullan liukenemisnopeus on verrannollinen liukoisen hapen määrään, joten prosessiin syötetään jatkuvasti happea. Olosuhteista riippuen parametrit vaihtelevat, mutta perinteisesti syanidiliuotus suoritetaan yli pH 10:ssä happipitoisuuden ollessa yli 6 ppm. Syanidin pitoisuus voi vaihdella 300-1000 ppm välillä. [Deschenes 2012]



Kuva 7. Eh-pH -diagrammi kullan liuotuksen prosessivaihtoehdoille [Aylmore 2012].

Pourbaix-diagrammin tulkinta perustuu ainoastaan tietyssä lämpötilassa ja määrätyillä pitoisuuksilla vallitsevan tasapainon määrittämiseen. Huomioitavaa on siis, että reaktioiden termodynaamiset edellytykset muuttuvat parametrien vaihtuessa. Tarvittava aktivaatioenergia tai reaktiokinetiikka ei selviä diagrammista ja siksi siihen usein turvaututaan usein tutkimuksen alkuvaiheessa, kun halutaan selvittää suuntaa-antavasti liuotukselle suotuisat olosuhteet.

Reaktiokinetiikan merkitys on liuotusprosessin kannalta olennainen, koska sillä on vaikutusta prosessin taloudelliseen kannattavuuteen. Liuotuksen nopeus riippuu useista yhteisesti tai itsenäisesti vaikuttavista parametreista.

Liuotus tapahtuu käytännössä useissa eri vaiheissa, ja jos joku vaihe on muita hitaampi, se muodostuu prosessia kontrolloivaksi. Rajoittava vaihe voi olla aineensiirtoon, kemialliseen tai sähkökemialliseen reaktioon liittyvä. Esimerkiksi pintareaktion kontrolloima liukenemisnopeus on riippuvainen reagoivan materiaalin pinta-alasta ja puolestaan riippumaton sekoitusnopeudesta ja reagenssien konsentraatiosta. Nopeutta rajoittaa tällöin aineensiirto mineraalin pinnalle tai sen pinnalla olevan reaktiotuotekerroksen läpi. Liuotuksen kemiallisen reaktion nopeuteen vaikuttavat puolestaan reagenssien pitoisuudet, lämpötila, sekoitus sekä katalyytit ja inhibiitit. Tutkimusten yhteydessä parametreja vertaillaan ja keskitytään erityisesti niiden parametrien optimointiin, jotka vaikuttavat kineettisiin ominaisuuksiin suotuisasti. [Aromaa 2010]

Kemiallisessa liuotusreaktiossa eri reagensseilla on vaihtelevia tarkoituksia. Hapetin käynnistää metallin liukenemisreaktion hapettamalla sen ja kompleksinmuodostaja tarjoaa ligandin riittävän vahvan metallikompleksin muodostumiseksi. Katalysoivia reagensseja lisätään, kun halutaan reaktion nopeutuvan tai säilyttävän nopeutensa. Eräät katalysoivat reagenssit aiheuttavat myös liukenemisen hidastumista. Esimerkiksi happikaasun lisääminen kullan liuottamiseen soveltuvaan ammoniumtiosulfaattiprosessiin toisaalta katalysoi kultaa hapettavan kupari (II) -ionin regeneroitumista ja samanaikaisesti aiheuttaa tiosulfaatin hapettumista hidastaen näin kullan liukenemista [Breuer et al. 2003; Feng et al. 2007].

### **3.2 Vaihtoehdot syanidiliuotukselle**

Useita kemikaaleja ja kemikaaliseosten yhdistelmiä on tutkittu, että syanidi voitaisiin korvata vaarattomammilla kullan liuotusprosesseilla. Aylmore [2012] mainitsee katsauksessaan syanidin korvaajina tiosulfaatin, tioureaan, halidit, hapettavan kloridiprosessin, sulfideja käyttävä menetelmät, ammoniakin, bakteerit, tiosyanaatin sekä nitrili-happi -prosessin.

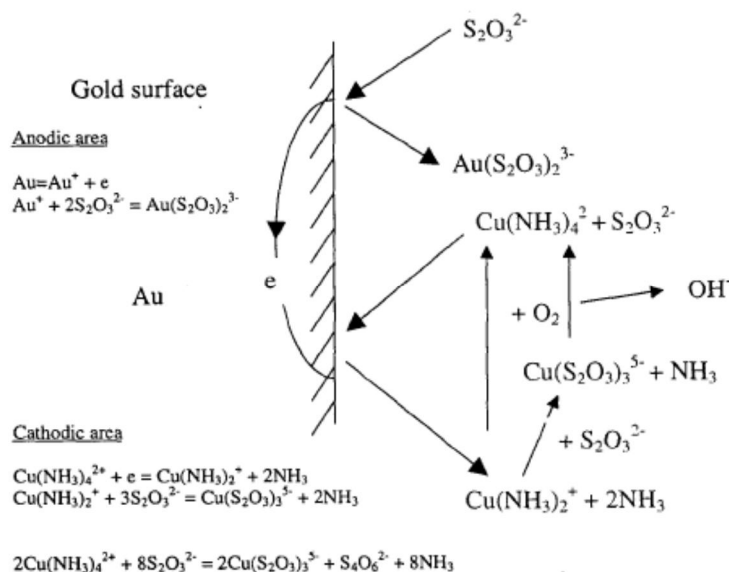
Tässä luvussa keskitytään yleisimpiin, normaalissa ilmanpaineessa ja alle 100 °C lämpötilassa tehtäviin liuotusprosesseihin. Työn kokeellinen osuus pohjautuu tämän luvun tarjoamaan teoriaan. Prosessikategoriaan kuuluvat rikkiä sisältävät ammoniumtiosulfaatti-, tiourea- ja tiosyanaattimenetelmät sekä halideja ja hapettavia kloridiyhdistelmiä hyödyntävät vaihtoehdot. Bioliuotusta käsitellään toisaalla työssä. Vaihtoehtoisten liuotusprosessien sovellukset ovat hyvin vaihtelevia ja riippuvat usein käyttökohteesta ja liuotettavan raaka-aineen tyypistä.

### 3.2.1 Ammoniumtiosulfaatti

Kullan liukeneminen ammoniumtiosulfaattiprosessissa perustuu usean kemikaalin yhteisvaikutukseen. Sen toimintaan vaikuttavat olennaisesti ammonium- ja tiosulfaattiligandit sekä kupari (II)/kupari (I) -redoxreaktio [Abbruzzese et al. 1995]. Liukeneminen tapahtuu kullan hapettuessa ja kompleksoituessa stabiiliin tiosulfaattiligandiin reaktioyhtälön (4) mukaisesti [Breuer 2002].



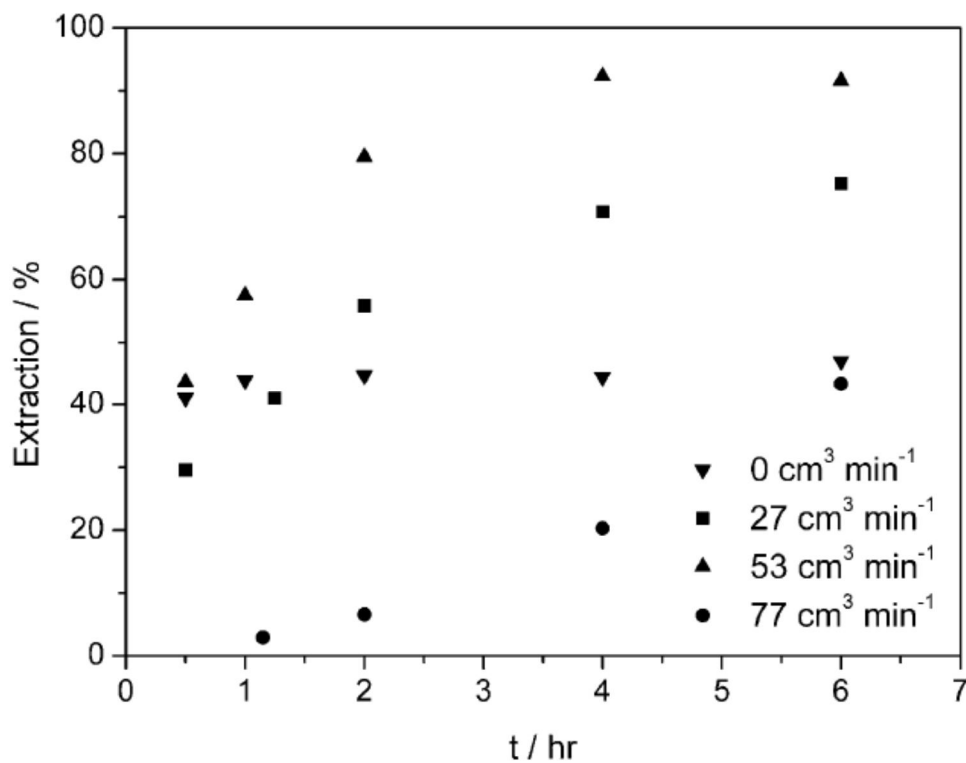
Reaktio tarvitsee tapahtuakseen kultaa hapettavan katodisen reaktion, joka saadaan aikaan lisäämällä liuokseen kupari (II) -ioneja [Breuer 2002]. Liukenemismekanismi on mallinnettu kuvassa 8.



Kuva 8. Sähkökemiallinen-katalyyttinen kullan liukenemismalli ammoniumtiosulfaattiprosessissa [Aylmore & Muir 2000].

Kuten kuvasta 8 nähdään, kullan liukeneminen on usean eri osareaktion tulos. Kupari (II) osallistuu kullan liukenemiseen hapettamalla sen ja pelkistyen samanaikaisesti itse kupari (I) -ioniksi. Kuparin (II) ja (I) hapetusasteet käyvät läpi regeneroivan reaktion, kun liuoksessa oleva happi hapettaa kupari (I) -ionin jälleen divalenttiseksi. Happi toimii näin katalysaattorina kupari (II) -ionin ja kullan väliselle redox-reaktiolle.

Happi on välttämätön ammoniumtiosulfaattiprosessin toiminnalle, mutta sillä on vastaavasti prosessia häiritsevä ominaisuus. Jeffrey et al. [2003] suorittaman tutkimuksen mukaan hapen syöttö on välttämätöntä kullan liuotuksessa, mutta liian suuri syöttönopeus aiheuttaa liuotuksen kinetiikan heikkenemistä. Liiallinen hapen syöttö johtaa tiosulfaatin nopeampaan hapettumiseen, jolloin kullan kompleksoituminen ei voi tapahtua täysimääräisesti tarjolla olevien ligandien vähyyden vuoksi. Sama ilmiö nähdään kuvassa 9, jossa paras 92 % saanto saavutetaan 53 ml/min ilmasyötöllä. Heikommat saantomäärät puolestaan havaitaan pienemmällä ja suuremmalla ilman syötön nopeudella.



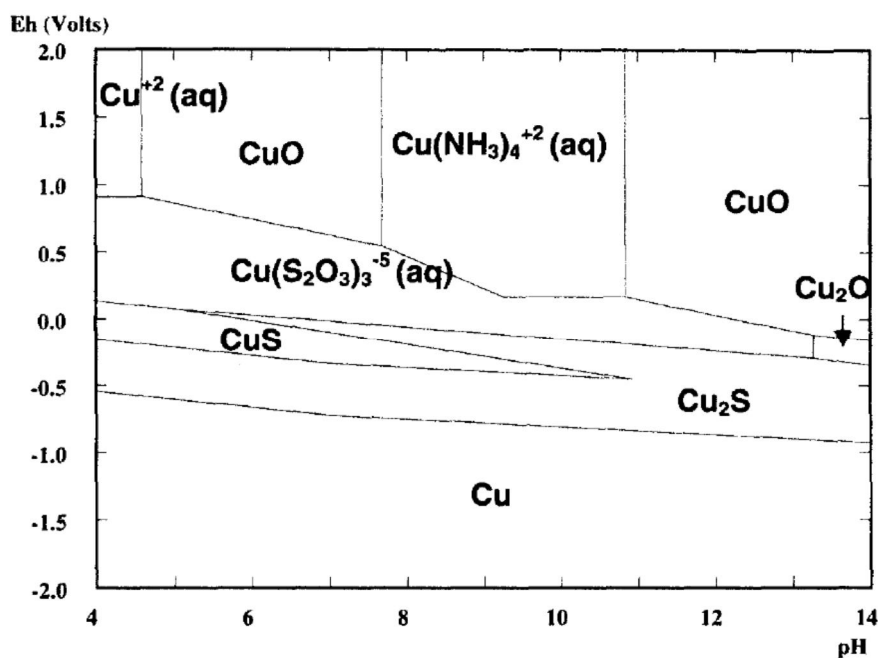
Kuva 9. Ilman syötön vaikutus kullan saantoon 80-90 g/tn kultaa sisältävästä lämpökäsitellystä kultamalmista. Nolla-arvo saatu argonin syötöllä [Jeffrey et al. 2003].

Ammoniumtiosulfaattiprosessia käytettäessä liuoksen on oltava emäksinen, sillä tiosulfaatti hajoaa happamissa liuksissa. Toinen syy on liukenevien epäpuhtauksien, kuten raudan kertymisen minimoiminen. Ammoniakin lisääminen tiosulfaattiliuokseen vähentää kullan passivoitumista, sillä se adsorboituu ensisijaisesti rikkiyhdisteiden sijaan

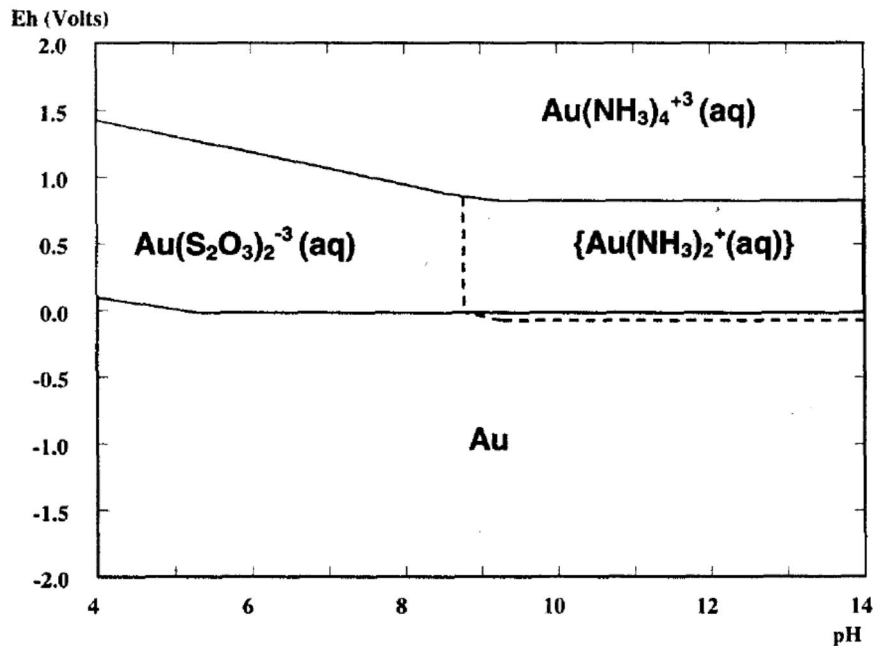


kullan pintaan ja toimii siten välittävänä kulta-amiini -kompleksina korvautuen myöhemmin tiosulfaattiligandilla. Ammoniakin pääasiallinen merkitys prosessissa on stabiloida kupari (II) -ionit liuoksessa sekä estää yleisten kulta sisältävien malmien sivumineraalien, kuten rauta- ja piioksidin, silikaattien ja karbonaattien liukeneminen. Liuoksessa vallitsevan tasapainopotentiaalin on myös oltava riittävän korkea, että kupari (II) -ioni säilyy vallitsevana. [Aylmore & Muir 2000]

Kuvassa 10 on havainnollistettu tasapainodiagrammin avulla käyttöaluetta, jossa kupari toimii prosessissa hapettimena. Kupari on stabiilina tetramiinin tai tiosulfaatin kompleksina pH 8-10,5 välillä riittävän korkeilla hapetuspotentiaalin arvoilla, mikäli ammoniakin ja tiosulfaatin pitoisuudet ovat riittävät. Kuvan 10 tapauksessa pitoisuudet ovat molemmilla 1 M. Samassa liuoksessa kulta muodostaa pH:sta riippuen liukoisen kompleksin pH:sta riippuen joko tiosulfaatin tai ammoniumionin kanssa [kuva 11].



Kuva 10. Tiosulfaattiprosessin Eh-pH -diagrammi Cu-NH<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> -komponenteilla, (0,5 mM Au, 1 M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 1 M NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 50 mM Cu<sup>2+</sup>) [Aylmore & Muir 2001].

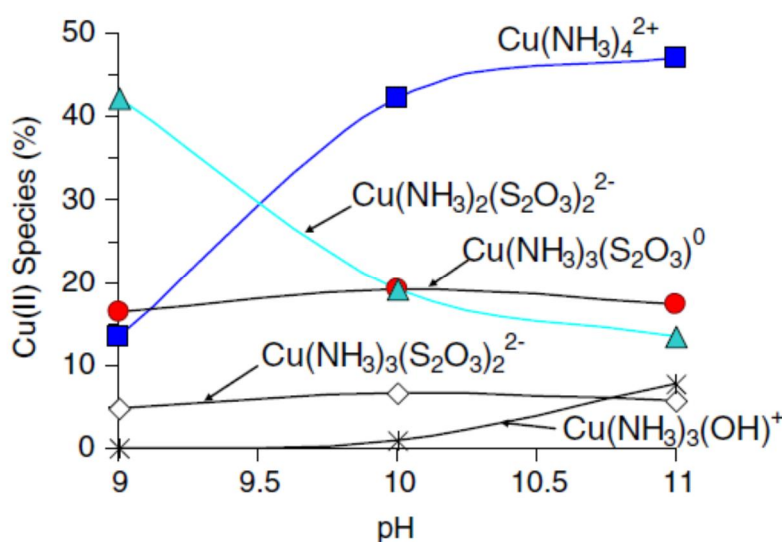


Kuva 11. Tiosulfaattiprosessin Eh-pH -diagrammi Au-NH<sub>3</sub>-S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> -komponenteilla, (0,5 mM Au, 1 M S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 1 M NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 50 mM Cu<sup>2+</sup>) [Aylmore & Muir 2001].

Vapaan ammoniakin, NH<sub>3</sub>, määrän on havaittu kasvattavan Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> -pitoisuussuhdetta, mikä on olennaista kullan liuotusreaktion nopeutta ajatellen [Senanayake & Chang 2012]. Ammoniakin lisääminen nostaa liuoksen pH-arvoa sekä redox-potentiaalia, kun kupari (II) -ionin määrä on suurempi. Oikea liuoksen pH on merkittävässä asemassa koko kullan liuotuksen onnistumisen kannalta.

Kupari (II) -ionin ja tiosulfaatin pitoisuuksien muutoksilla on keskinäinen vaikutus. Breuer & Jeffrey [2003] havaitsivat useilla tiosulfaattipitoisuuksilla tehdyissä kokeissa kupari (II) -pitoisuuksien muuttuvan eri tavalla ajan suhteen. Kupari (II) -pitoisuus väheni kokeiden alussa riippumatta tiosulfaatin alkupitoisuudesta ja regeneroitui jälleen alkupitoisuuteensa tiosulfaatin kuluessa loppuun. Korkeammilla tiosulfaattipitoisuuksilla hapetinpitoisuuden regeneroituminen kesti 2-3 kertaa kauemmin (Breuer & Jeffrey [2003]). Tiosulfaatin hapettuminen ja sitä vastaava kupari (II) -ionin pelkistyminen laskevat liuotusprosessin redox-potentiaalia, mikä todennäköisesti aiheuttaa kullan liukenemisen hidastumista [Senanayake & Chang 2012]. Liuotusprosessissa vaaditaan sekä happea että kupari (II) -ioneja, jotka puolestaan edesauttavat tiosulfaatin kulutuksen lisääntymistä hapettaessaan sitä.

Kullan liuottamiseen vaadittavan redox-potentiaalin taso vaihtelee julkaisuista riippuen. Abbruzzese et al. [1995] mukaan liuoksen potentiaali tulisi olla välillä 100-150 mV vs. SHE liuotettaessa kolloidista kultaa. Toisaalta Aylmore [2012] suosittelee 300 mV vs. SHE redox-potentiaalia, kun tiosulfaattiprosessia käytetään kullan liuottamiseksi esirikasteesta. Kuparitetramiini on tiosulfaattiprosessissa pääasiallinen kuparin kompleksi, joten redox-potentiaalin tulisi olla kuvan 10 tapauksessa vähintään n. 150 mV vs. SHE pH-arvon ollessa 9,5-11. Kuvassa 12 nähdään vastaavasti, kuinka kuparitetramiini on vallitseva kuparikompleksi 1 M ammoniakkia, 0,1 M tiosulfaattia ja 10 mM kupari (II) -ionia sisältävässä liuoksessa yli pH-arvossa 9,5.



Kuva 12. pH-arvon vaikutus kupari (II) -ionin kompleksoitumiseen [Senanayake & Zhang 2012].

Kullan liuotuksessa käytettyjen tiosulfaatin, ammoniakin sekä kupari (II) -ionin määrät vaihtelevat riippuen liuotuksen lähtökohdista kuten liuotettavasta materiaalista ja sen luonteesta. Taulukossa 6 on esitettyä eri parametrien liikkuma-alue. Esimerkiksi Aylmore [2012] toteaa 0,1 M tiosulfaatti-, 10 mM kupari (II) -ioni- ja 0,4 M ammoniakkipitoisuuksilla kullan liukenevan samalla nopeudella kuin 250 ppm syanidia sisältävään ilmasaturoituneeseen liuokseen. Toisaalta Abbruzzesen et al. [1995] kultamalmille suorittamissa kokeissa vaadittiin huomattavasti korkeampia reagenssipitoisuuksia.

Ammoniakkia oli liuoksessa 4 M, tiosulfaattia 2 M ja kupari (II) -ioneja 0,1 M. Parhaiten toimivat reagenssipitoisuudet vaihtelevat riippuen tutkimuksista.

Verrattaessa 25 °C:n lämpötilaan liuotusnopeuden on havaittu kasvavan korkeammissa, esimerkiksi 40-60 °C lämpötiloissa. Mikäli lämpötilaa edelleen nostetaan, ammoniumhydroksidi ei ole enää stabiili liuoksessa. [Aylmore & Muir 2001] Tiosulfaattiprosessin käytöstä kullan liuotuksessa on saatu saannon kannalta lupaavia tuloksia, mutta sitä hyödynnetään toistaiseksi laboratoriotutkimuksissa tai korkeintaan pilottihankkeissa [Aylmore 2012].

Taulukko 6. Tiosulfaattiprosessin parametrit.

Parametri	Toiminta-alue
Reagenssipitoisuudet	
$S_2O_3^{2-}$	0,1-2 M
$NH_3$	0,4-4 M
$Cu^{2+}$	0,01-0,1 M
pH	8,5-11,0
Lämpötila	25-60 °C
Redox-potentiaali vs. SHE	100-300 mV

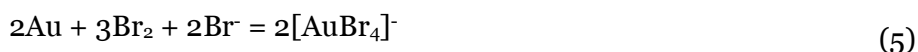
Aktiivihäili ei sovellu kullan talteenottoon tiosulfaattiliuoksista. Tiosulfaattiliuoksen hapettimena toimiva kupari aiheuttaa haasteita kullan adsorptiolla tapahtuvaan talteenottoon, sillä se kilpailee kullan kanssa ionivaihtohartsin tai aktiivihäilen adsorptiokapasiteetista. [Marsden & House 2006] Lisäksi tiosulfaatin hajoamistuote, polytio-naatti, kilpailee adsorptiokapasiteetista [Aylmore 2012]. Jeffrey et al. [2010] mukaan ionivaihtohartsista tapahtuvaan kullan eluointiin soveltuvaa teknologiaa on hyvin heikosti, mikä tekee talteenotosta ongelmallista. Kultaa voidaan ottaa talteen tiosulfaattiliuoksesta niin ikään perinteisellä sinkkisementaatiolla, mutta liuoksen kuparin ke-rasaostumisen vuoksi sementoitunut sakka on heikkolaatuista [Aylmore & Muir 2001].

### 3.2.2 Halidit

Kullan liuotuksessa on jo kauan tunnettu kloridin, bromidin ja jodidin tehokkuus. Kloorinaatiota käytettiin teollisessa prosessissa 1800-luvun lopulla ja bromidin käytöstä on viitteitä jo vuodelta 1846 [Hilson & Monhemius 2006].

Halidit ovat aggressiivisia kunnan liuottajia, joten niillä on selkeä prosessin kinetiikkaan liittyvä etu muihin vaihtoehtoihin verrattuna, syanidi mukaan lukien. Liuotusnopeus voi liuoksen pH-arvosta ja kompleksin sekä hapettimen pitoisuudesta riippuen olla hyvinkin suuri. Halidien muodostamat kultakompleksit ovat kuitenkin verrattain epästabiileja, mikä hankaloittaa menetelmän tehokkuutta. Kloridi on halideista epästabiilein ja jodidi stabiilein. Kompleksin tasapainoa säätelevät liuoksen pH, halidin konsentraatio, redox potentiaali sekä mahdolliset pelkistävät oheismetallit ja -mineraalit. [Aylmore 2012]

Kulta muodostaa kompleksin bromidin ja kloridin kanssa reaktioyhtälössä (5) ja (6):



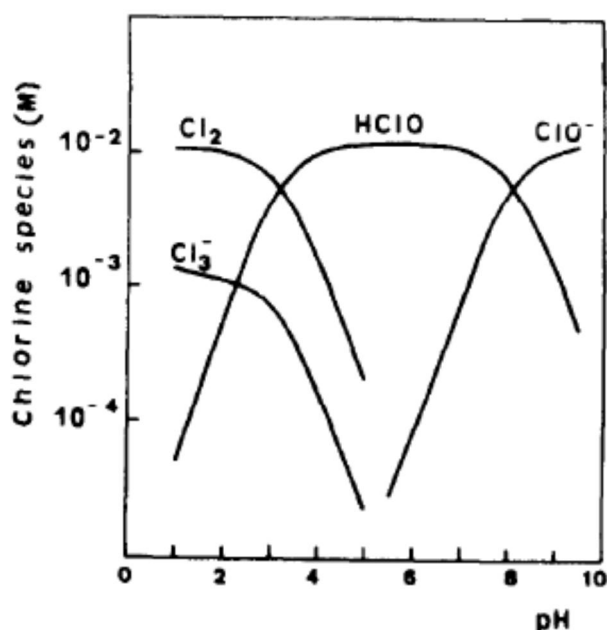
Jodidin ja kunnan kompleksin reaktioyhtälö (7) on:



Kullan kompleksoituminen tapahtuu eri redox-potentiaaleissa riippuen halidista. Myös muodostuneen kompleksin stabiilius kasvaa, mikäli kompleksi syntyy alemmassa potentiaalissa. Taulukossa 5 on listattu kolmen halidin ja kunnan standardireaktion redox-potentiaalit. Mikäli liuoksen redox-potentiaali on taulukon lukemia alhaisempi tai se laskee liian alas, kompleksi hajoaa ja kulta saostuu. Tämän vuoksi liuoksessa on oltava riittävä konsentraatio prosessiin kuuluvaa vapaata hapetinta, joka halideja käytettäessä on kloori, bromi tai jodi. Kloorin sijaan hapettimena voidaan käyttää hypokloriittia ja sen avulla voidaan vastaavasti vähentää bromin sekä jodin pitoisuuksia liuoksessa [Aylmore 2012]. Nam et al. [2008] mainitsevat artikkelissaan myös hypokloriitin soveltuvan halidiprosessin hapettimeksi.

Viñalsin et al. [1995] tekemän tutkimuksen mukaan kloridisysteemin kultaa liuottava ja kultakloridikompleksia tuottava komponentti on  $\text{Cl}_3^-$ . Artikkelin mukaan johtopäätök-

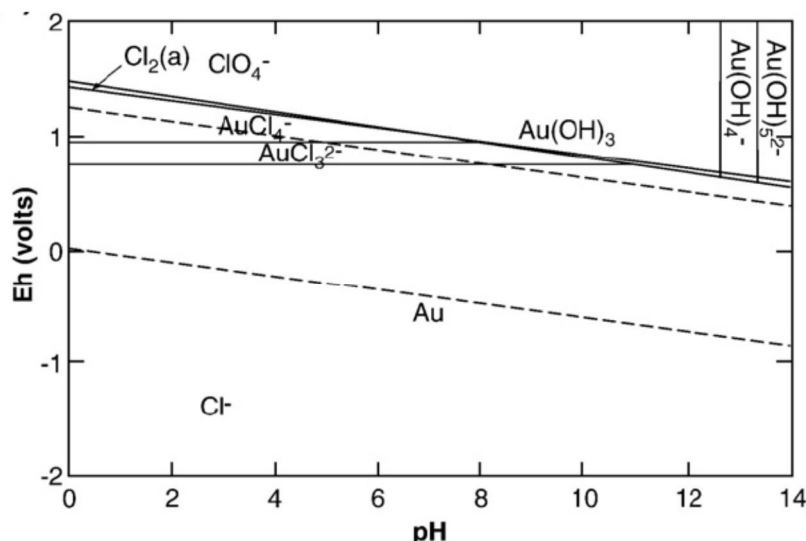
seen tultiin analysoitaessa kullan liukenemista eri pH-arvoilla. Kullan liukenemisnopeus hidastui tasaisesti pH 1,5-4 välillä, ja tätä korkeammilla arvoilla liukeneminen oli lähes olematonta. Kuvassa 13 esitetään kloorin vallitsevat olomuodot eri pH-arvoilla. Kuvasta 13 voidaan havaita, että liuoksen redox-potentiaalia lisäävän kloorin sekä kulan liukenemiseen oleellisesti vaikuttavan trikloori-ionin pitoisuudet ovat korkeimmillaan pH-arvon ollessa alle 3. Bromidi- [Viñals et al. 1995] sekä jodidisysteemien [Baghalha 2012] kultaa liuottavat komponentit ovat vastaavasti halidin  $X_3^-$  -muotoa.



Kuva 13.  $H_2O-Cl$  -systeemin komponenttien hallitsevuus eri pH-arvoilla [Viñals et al. 1995].

Halidia hyödyntäviltä prosesseilta puuttuu esimerkiksi syanidiliuotuksessa havaittava stabiilius, mutta liuotusnopeus on puolestaan huomattavasti suurempi. Puhtaan kulan liuotuksessa käytettäessä prosessia 100 g/l natriumkloridin ja 10 g/l hypokloriitin pitoisuuksilla pH 6:ssa mitattiin liukenemisnopeudeksi  $13 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$ , mikä on moninkertainen ilmakuplitettuun 2 g/l syanidiprosessin liuotusnopeuteen verrattuna ( $2,5 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{h}$ ). Kullan liuottaminen mineraaleista on haasteellista ja refraktorisista mineraaleista on mahdollista saavuttaa yli 90 %:n kulan saantosuhde vain mikäli esirikasteen sulfidimatriisia rikotaan esikäsitteilyillä ja liuoksen redox-potentiaali pidetään yli 0,8 V vs. SHE. [Nam et al. 2008].

Halidiprosessissa olennaista on kontrolloida liuoksen pH-arvoa sekä redox-potentiaalia. Liian korkea pH vähentää liuotukselle tärkeän halidikomponentin konsentraatiota ja liian alhainen redox-potentiaali heikentää kulta-halidi -kompleksin stabiiliutta aiheuttaen kullan saostumista. Kuvasta 14 nähdään, että kulta (III) -ionin ja kloridin kompleksin stabiili alue on verrattain kapea ja sen saavuttamiseksi vaaditaan vähintään 1 V vs. SHE redox-potentiaali. Kulta pysyy liukoisena, tosin eri kompleksina, välillä 0,8-1 V vs. SHE potentiaalissa. Kompleksi on stabiili aina neutraaliin pH-arvoon saakka, mutta tällöin redox-potentiaalille ei jää juurikaan liikkumavaraa. Käytettäessä selkeästi hapanta liuosta pystytään todennäköisimmin välttymään niukkaliukoisen hydroksidin muodostumiselta. Jos hapettimena käytetään hypokloriittia, tulee huomioida sen stabiliteetin voimakas heikkeneminen siirryttäessä alhaisempiin pH-lukemiin, ks. kuva 13.



Kuva 14. Kullan Eh-pH -diagrammi (6 mg/l Au, 3 M NaCl) [Nam et al. 2008].

Kulta voidaan pitää liukoisena lisäämällä halidiligandien määrää liuoksessa. Esimerkiksi kloridiliuotusta tutkineet Viñals et al. [1995], Puvvada & Murthy [2000], Baghalha [2007] sekä Nam et al. [2008] ovat hyödyntäneet natriumkloridia kultakloridikompleksin raaka-aineena ja käyttäneet hapettimena hypokloriittia. Hypokloriitin määrä vaihtelee näissä artikkeleissa 10-75 g/l välillä ja natriumkloridin pitoisuus 25-200 g/l välillä. Korkeamman suolapitoisuuden havaittiin olevan edullista kultakloridikompleksin, reaktiokinetiikan sekä saannon kannalta [Nam et al. 2008]. Suuret erot hypokloriitin pitoisuuksissa eri tutkimusten välillä saattavat johtua osaksi sen nopeasta hajoamisesta, jolloin kullan liukenemiselle ja stabiilin kompleksin muodostumiselle

otollisen redox-potentiaalin säilyttäminen hankaloituu. Liutusprosessissa kuluvien reagenssien määrä vaihtelee merkittävästi riippuen mm. materiaalista, josta kultaa halutaan liuottaa. Liitteessä 1 on taulukoitu vaihtelevilla liutusparametreilla havaittuja saantoja sekä reagenssien kulutusmääriä. Taulukossa 7 puolestaan on esitettynä hypokloriittia käyttävän kloridiliuotuksen parametrit.

Taulukko 7. Kloridiprosessin parametrit.

Parametri	Toiminta-alue
Reagenssipitoisuudet	
NaCl	25-200 g/l
NaOCl	10-75 g/l
HCl	pH:n säätöön
pH	1-6
Lämpötila	25-110 °C
Redox-potentiaali vs. SHE	800-1200 mV

Kullan liuotukseen suunnitelluista halidiprosesseista on olemassa kaupallistettuja versioita, mutta suurin osa niistä toimii korkeintaan pilottihankkeina. Markkinoilla tunnetaan mm. Clakdale, Hyperleach, Minataur<sup>TM</sup>-, Intec-, N-Chlo, Nichromet ja Neomet – prosessit. Näistä neljä viimeksi mainittua käyttävät hieman korkeampaa, 85-110 °C lämpötilaa liuotuksessa. Kaupalliset halidiprosessit optimoidaan usein tietyille kultaa sisältävälle lähtömateriaalille, jolloin niiden toimivuus yleisessä kultan liuotuksessa jää epäselväksi [Aylmore 2012].

Kulta on mahdollista ottaa talteen usealla menetelmällä. Hilson & Monhemius [2006] mainitsevat yhtenä merkittävänä talteenotto-prosessina aktiivihiiliadsorption, vaikkakin hienojakoinen saostunut kulta saattaa hioutua irti hiilestä ja päätyä oheismateriaalin mukana jätteeksi. Lisäksi Aylmore [2012] toteaa julkaisussaan kultan eluoinnin aktiivihiilestä olevan tunnetuilla liuksilla haastavaa. Kultan eluointi tapahtuu pikemminkin liukenemalla kuin desorboitumalla [Marsden & House 2006]. Elektroniikkajätteen liuotuksesta saatu kompleksiin sitoutunut kulta on Kimin et al. [2011] mukaan mahdollista käsitellä ionivaihtohartsiin. Kupari-ionit adsorboituvat korkeamman pitoisuutensa vuoksi hartsiin tehokkaammin, mutta ne voidaan desorptiovaiheessa eluoida selektiivisesti eri liuoksiin kuin kulta [Kim et al. 2011]. Dasin [2010] julkaisussa kulta saatiin 99



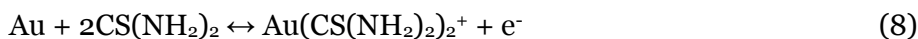
%:sti talteen biosorbentiksi lukeutuvalla DEAE-selluloosalla. Lisäksi Chen et al. [2011] saavuttivat kullan 99,5 % suhteellisen saannon kultakloridiliuoksesta silkkiserisiin.

### 3.2.3 Tiourea

Ensimmäinen tutkimus, joka keskittyi tioureaan soveltuvuuteen kullan liuotuksessa, julkaistiin jo vuonna 1906. Siihen on kuitenkin kiinnitetty suurempaa huomiota vasta 1900-luvun loppupuolelta lähtien. Tioureaprosessia pidetään tehokkaana vaihtoehtona refraktoristen malmien sekä flotaatiokonsentraattien käsittelyssä. [Hilson & Monhemius 2006]

Tiourealiuotus tehdään happamassa liuosympäristössä toisin kuin syanidiprosessissa, joten bioliuotuksella esikäsitellyt sulfidipitoiset esirikasteet voidaan siirtää neutraloimatta suoraan tioureaa sisältävään liuotusvaiheeseen [Ubaldini et al. 1998]. Tiourea on lisäksi syanidia vaarattomampi kemikaali, joten sen käsittely prosessin eri vaiheissa on helpompaa. Tiourea ei silti ole täysin harmiton kemikaali, sillä se on luokiteltu potentiaalisesti syöpää aiheuttavaksi kemikaaliksi [WHO 2003].

Tiourea muodostaa kationisen kultakompleksin reaktiossa (8) [Groenewald 1976].

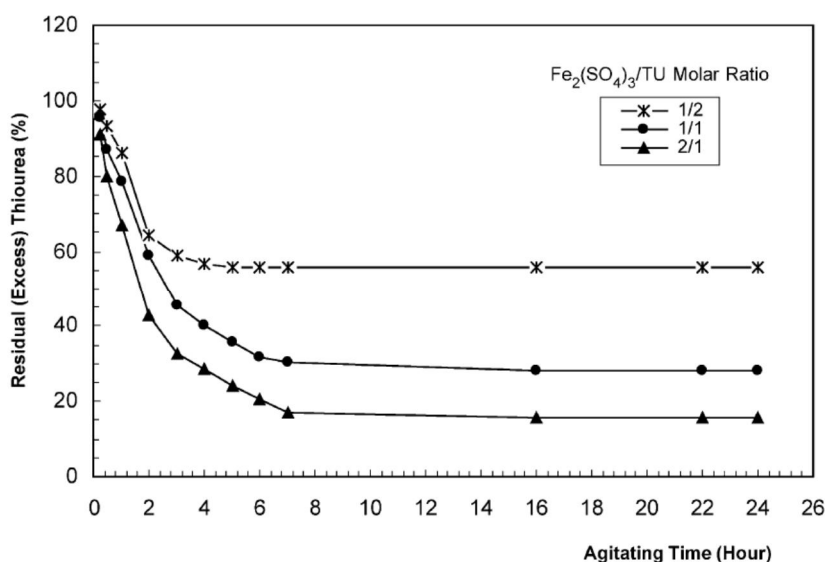


Kulta-tioureakompleksi syntyy ylimäärin tioureaa sisältävässä liuoksessa, jossa osa tioureaista hapettuu formamidiiniksi ja reaktio (8) voi tapahtua [Gönen 2003]. Kulta ei liukene riittävällä nopeudella pelkkään tioureaan, sillä liuoksen kultaa hapettava vaikutus ei ole tarpeeksi voimakas.

Ubaldini et al. [1998] mukaan kullan liukenemisen reaktio vaatii yli 400 mV redox-potentiaalin ja liuotusprosessiin on lisättävä hapetinta, joka kasvattaa liuotuksen kineetiikkaa. Hapetuspotentiaalin nostamiseksi voidaan käyttää joko rauta (III) -ionia tai vetyperoksidia [Ubaldini et al. 1998]. Ferriraudan pelkistyminen ferroraudaksi nostaa liuospotentiaalin kullan hapettumiselle ja kompleksoitumiselle suotuisaksi. Vetyperoksidin käyttö pohjautuu puolestaan reaktioon, jossa liuokseen muodostetaan hapettava ympäristö peroksidin pelkistyessä vedeksi.

Rauta (III) on edellä mainitusta kahdesta hapettimesta prosessin stabiliteetin kannalta suositavampi vaihtoehto. Vetyperoksidi aiheuttaa tioureaan liian voimakkaan hajoamisen formamidiiniksi, joka hapettuu edelleen hitaassa mutta peruuttamattomassa reaktiossa elementääriseksi rikiksi muiden reaktiotuotteiden ohella [Örgül & Atalay 2002]. Gönen [2003] puolestaan mainitsee, että liiallinen hapettimen käyttö aiheuttaa tioureaa hyödyntävässä kullan liuotuksessa haitallisia hajoamisreaktioita. Aylmoren [2012] mukaan näitä ovat tioureaan liian voimakkaasta hapettumisesta johtuva tioureaan kuluksen lisääntyminen sekä sen hajoamistuotteiden, elementäärisen rikin ja rikkivedyn muodostumisesta johtuva passivoituminen ja kullan takaisinsaostuminen. Optimoitaessa tioureaan kulutusta ja liuotusnopeutta tulee liuoksen potentiaali pitää välillä 0,42-0,45 V vs. SHE [Aylmore 2012]. Tosin Aylmoren [2012] mainitsemassa pilottikokeessa redox-potentiaalin annettiin nousta tasolle 500 mV vs. SHE.

Hapettimen käytön vaikutus tioureaan hajoamiseen voidaan havaita kuvasta 15, jossa tioureaan hapettuminen näyttää olevan verrannollinen ferrisulfaatin pitoisuuteen. Käytettäessä hapetinta ainoastaan puolet tioureaan mooliosuudesta vapaata tioureaa on jäljellä 60 % alkuperäisestä määrästä, kun taas kaksinkertaisella mooliosuudella tioureaa poistuu yli 80%.



Kuva 15. Jäännöstioureaan määrän vaihtelu ajan suhteen eri ferrisulfaatin määrillä [Örgül & Atalay 2002].

Tiourealiuotuksen tehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat liuospotentialin ja hapettimen määrän lisäksi lämpötila, liuoksen pH sekä lisättävien kemikaalien konsentraatiot. Lämpötilaa nostettaessa 40-60 °C lämpötiloihin kullan liukeneminen nopeutuu, mutta samalla tiourea hapettuu nopeammin, jolloin kulta saostuu ja lopullinen saanto on heikompi kuin 25 °C lämpötilassa [Ubal dini 1998]. Tiourea on stabiilimpi happamassa liuosympäristössä [Gönen 2003]. Liuotuksessa käytetty pH-arvo riippuu julkaisusta ja vaihtelee pH 1-3 välillä [Ubal dini et al.1998; Deng & Liao 2002; Gönen 2003; Aylmore 2012].

Kullan liuotukseen tehokkaasti soveltuvan prosessin tioureapitoisuudesta on useita mielipiteitä ja prosessi on sen vuoksi optimoitava lähtömateriaalin mukaan. Aylmoren [2012] mukaan kultaa liuotetaan tyypillisesti tioureaan 10 g/l ja ferriraudan 5 g/l pitoisuuksilla. Toisaalta Ubal dinin et al. [1998] tutkimusten perusteella 10 ja 50 g/l tioureaa sisältäneet liokset eivät nostaneet tutkitun lähtömateriaalin kullan saantoa yli 25 %:n ja riittävän nopeaan liuotuksen kinetiikkaan tarvittiin 100 g/l tioureaa. Ubal dini et al. [1998] suorittamassa kokeessa ferriraudan pitoisuus oli verrattain alhainen, 140 mg/l. Gönen [2003] tutki pieniä pitoisuuksia kultaa sisältävän malmin käsiteltävyyttä 4 g/l tioureaa ja 5,9 g/l ferrirautaa sisältävän liuotusprosessin avulla ja saavutti 74,6 % saannon. Prosessia on tutkittu myös hyvin tuloksin kullan liuottamisessa matkapuhelinten piirilevyistä [Li et al. 2012]. Tiourea muodostaa vahvoja komplekseja muidenkin metallien, kuten kuparin kanssa, mikä voi lisätä tioureaan kulutusta [Aylmore 2012]. Tästä syystä tioureaa voidaan lähtömateriaalista riippuen tarvita huomattavia määriä muissa tutkimuksissa ohjeistettua enemmän. Taulukossa 8 esitellään tiourealiuotuksen parametrien toiminta-alueet. Tioureaan prosessiparametreja, havaittuja kulutusmääriä kullan saantoinen on taulukoituna liitteessä 1.

Liuotusprosessin lisäaineilla voidaan parannella tiourealiuotuksen toimivuutta huomattavasti. Aylmore [2012] mainitsee tioureaan hajoamista hillitsevät rikkidioksidin sekä sulfiitit ja ferriraudan kompleksointiin lisättävät hapot, joita on käytetty vaihtelevalla menestyksellä. Yksi suositeltava reagenssi on natriumsulfiitti, jolla on prosessin käyttöä avustavia vaikutuksia. Käytettäessä natriumsulfiittia liuotusprosessissa tioureaan hajoamisen on todettu hidastuvan merkittävästi ja lisäksi kullan liukeneminen nopeutuvan [Deng & Liao 2002].

Tioureaa hyödyntävien kullan liuotusprosessien käyttöönottoa vähentää niiden korkeammiksi muodostuvat käyttökustannukset sekä talteenoton haastavuus perinteiseen syanidiliuotukseen verrattuna [Hilson & Monhemius 2006]. Tioureaan kulutusmäärät liikkuvat julkaisuista riippuen 4-47 kg malmitonnia kohden [Aylmore 2012].

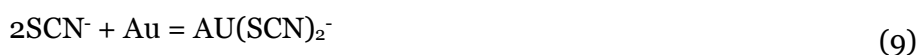
Taulukko 8. Tioureaprosessin parametrit.

Parametri	Toiminta-alue
Reagenssipitoisuudet	
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	4-100 g/l
$\text{Fe}^{3+}$	0,14-5 g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	pH:n säätöön
pH	1-3
Lämpötila	25-60 °C
Redox-potentiaali vs. SHE	400-500 mV

Kulta voidaan ottaa talteen tiourealiuoksista rauta- ja alumiinisementaatiolla tai vaihtoehtoisesti adsorboimalla aktiivihiiileen tai ionivaihtohartsiin [Hilson & Monhemius 2006]. Aktiivihiieltä käytettäessä tiourean hajoamistuote elementääririkki kiinnittyy hiilen huokosiin vähentäen adsorptiokapasiteettia. Toisaalta kullan eluointi aktiivihii-  
lestä on mahdollista tehdä tunnetuilla liuksilla, kuten natriumsulfidilla [Aylmore 2012]. Gurung et al. [2013] käyttivät kullan talteenotossa kuparisementaatiota sekä biosorbentiksi luokiteltua persimonitanniinia tutkiessaan elektroniikkajätteen tiou-  
realiuotusta. Sementaatiolla kullan saanto oli noin 80 % ja biosorbentilla lähes 100 %.

### 3.2.4 Tiosyanaatti

Tiosyanaattia valmistetaan syanidin ja elementäärisen rikin reaktiolla. Toisin kuin sy-  
anidi tiosyanaatti ei aiheuta vastaavaa akuuttia vaaraa ympäristölle.. Tiosyanaatin käyt-  
tö kullan liuotuksessa perustuu reaktioon, jossa kulta liukenee happamassa liuoksessa  
kompleksoituen syanaattin kanssa kultasyanaatiksi. Liukenemisreaktioita on kahta  
tyyppiä, reaktiot (9) ja (10):

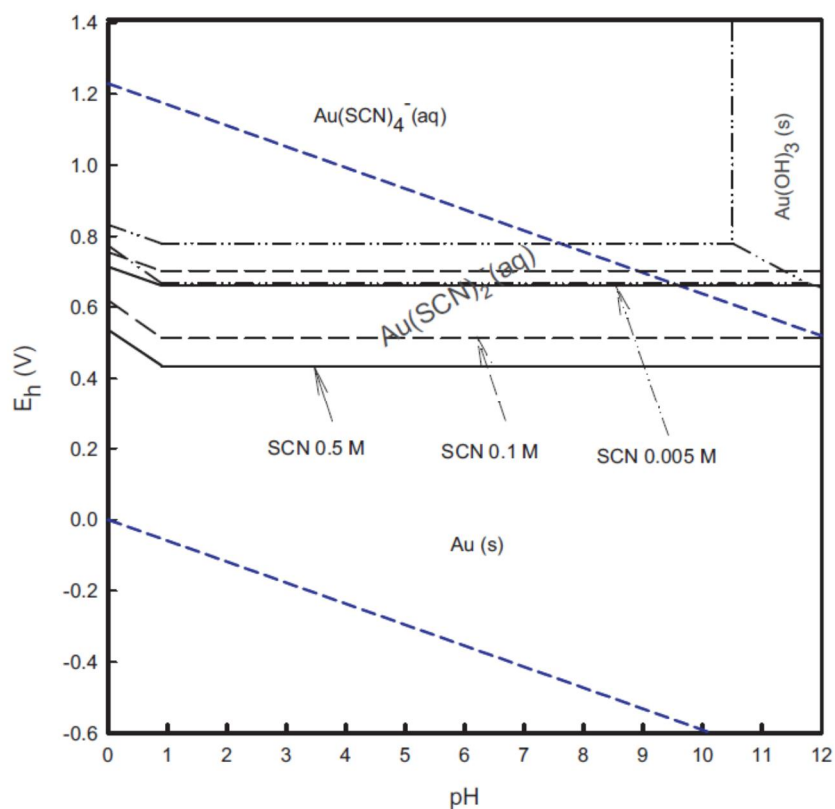


ja



joissa liukenevan kullan hapetusaste riippuu liuoksen tiosyanaattipitoisuudesta sekä  
hapetuspotentiaalista [Li et al. 2012a]. Kuvasta 16 nähdään kuinka kultasyanaatin

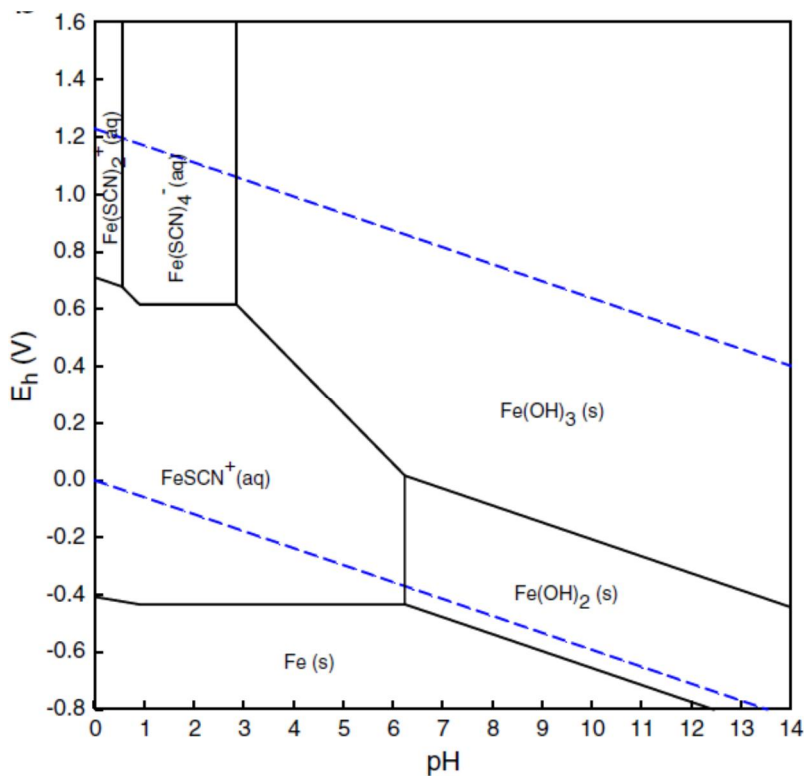
kompleksin tyyppien stabiilisuus muuttuu noin 0,8 V vs. SHE potentiaalissa. Korkeammilla tiosyanaattipitoisuuksilla myös matalampi redox-potentiaali on riittävä kullan liukenemiselle.



Kuva 16. Eh-pH -diagrammi Au-SCN-H<sub>2</sub>O -komponenteilla 5 mM, 0,1 M ja 0,5 M tiosyanaattipitoisuuksilla sekä kullan pitoisuudella 2 ppm, lämpötilassa 25 °C [Safarzadeh et al. 2012].

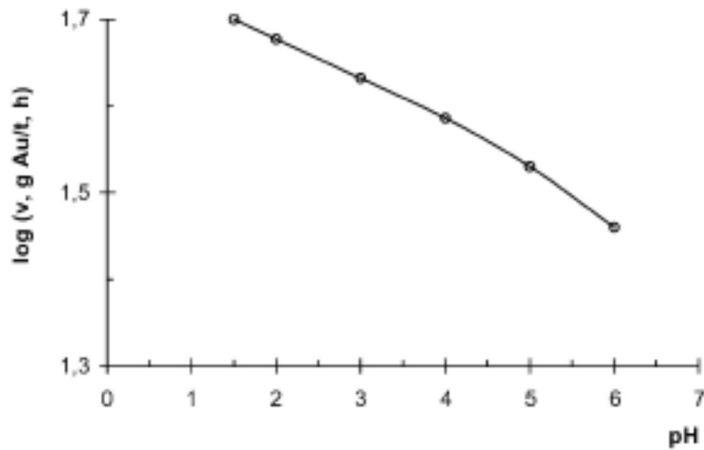
Kuvan 16 tasapainokaavion mukaan kulta on teoriassa mahdollista liuottaa ja kompleksoida eri tiosyanaattipitoisuuksilla pH-arvoissa 0-12. Liuoksen hapetuspotentiaalin nostamiseksi voidaan käyttää happikaasua tai rauta (III) -ionia, mutta hapen heikon liukoisuuden vuoksi jälkimmäinen vaihtoehto on prosessin kannalta suosittavampi [Safarzadeh et al. 2012; Li et al. 2012a]. Myös vetyperoksidin käyttö yhtenä vaihtoehtona mainitaan [Aylmore 2012]. Optimaalisen redox-potentiaalin löytäminen vaatii ensisijaisesti päätöstä käytettävästä tiosyanaatin määrästä. Korkeammilla 0,1-0,5 M pitoisuuksilla kullan kompleksi saadaan syntymään potentiaalissa 0,45-0,55 V vs. SHE, kun se matalammilla tiosyanaatin pitoisuuksilla 0,005-0,05 M vaatii 0,6-0,7 V vs. SHE potentiaalin. Varsinaisessa kullan liuotusprosessissa ja käytettäessä matalampia tiosyana-

naatin pitoisuuksia redox-potentiaali tulisi pitää välillä 0,6-0,7 V vs. SHE [Safarzadeh et al. 2012].



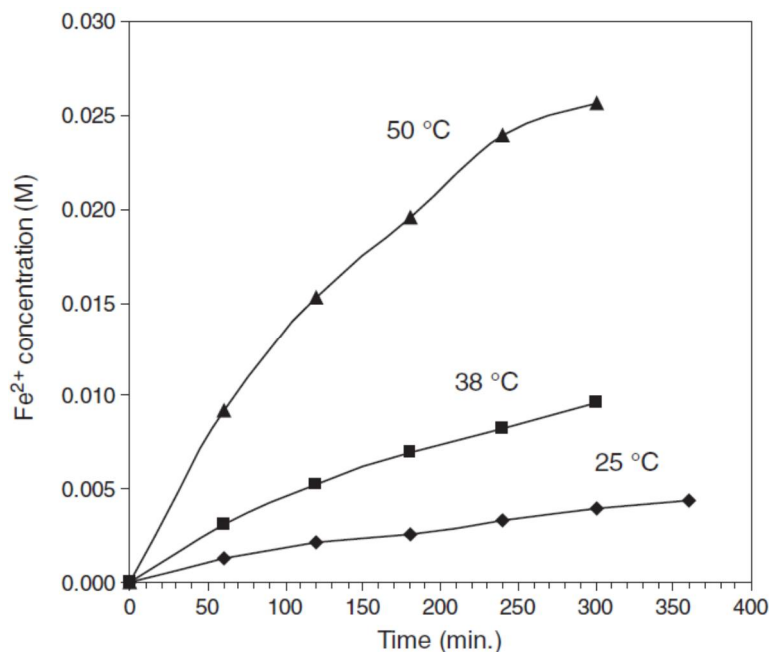
Kuva 17. Raudan Eh-pH -diagrammi Fe-SCN-H<sub>2</sub>O -komponenteilla (0,1 M Fe, 0,1 M SCN<sup>-</sup>) [Li et al. 2012a].

Liuoksen pH-arvolla on olennainen merkitys kullan liuotuksen nopeuteen, kun ferri-rautaa käytetään hapettimena. Rauta muodostaa tiosyanaatin kanssa kompleksin, joka on stabiili liuoksen redox-potentiaalista riippuen pH-arvoon 3-6 saakka [kuva 17]. Korkeammilla pH-arvoilla rauta hydrolysoituu, jolloin liuotusprosessin toiminta häiriintyy. Vastaavasti kuvasta 18 voidaan nähdä liuotuskinetiikan merkittävä hidastuminen liuoksen happamuuden vähentyessä. Liuotusprosessin pH-arvo tulisikin erityisesti näistä syistä säilyttää välillä 1-3.



Kuva 18. Kullan liukenemisnopeuden riippuvuus KSCN-liuoksessa pH-arvon funktiona, (0,4 M KSCN, koeaika 4 tuntia) [Kholmogorov et al. 2002].

Ferriraudan pitoisuudet vaihtelevat eri julkaisujen välillä. Aylmore [2012] ilmoittaa kullan liuotuksen onnistuvan 2-5 g/l rauta (III) -pitoisuuksilla. Kholmogorov et al. [2002] käyttivät 1,7 g/l ferrirautaa liuottaessaan kultaa arsenopyriitistä. Hapettimen määrä tulee mitoittaa lähtökohtaisesti kuitenkin siten, että kullan liukenemiseen tarvittava redox-potentiaali saavutetaan.



Kuva 19. Lämpötilan vaikutus ferriraudan kertymiseen (tiosyanaatin hapettumiseen) ferriraudasta. Fe(III) 0,1M, SCN 0,1M, pH 1,5, 500rpm [Li et al. 2012c].

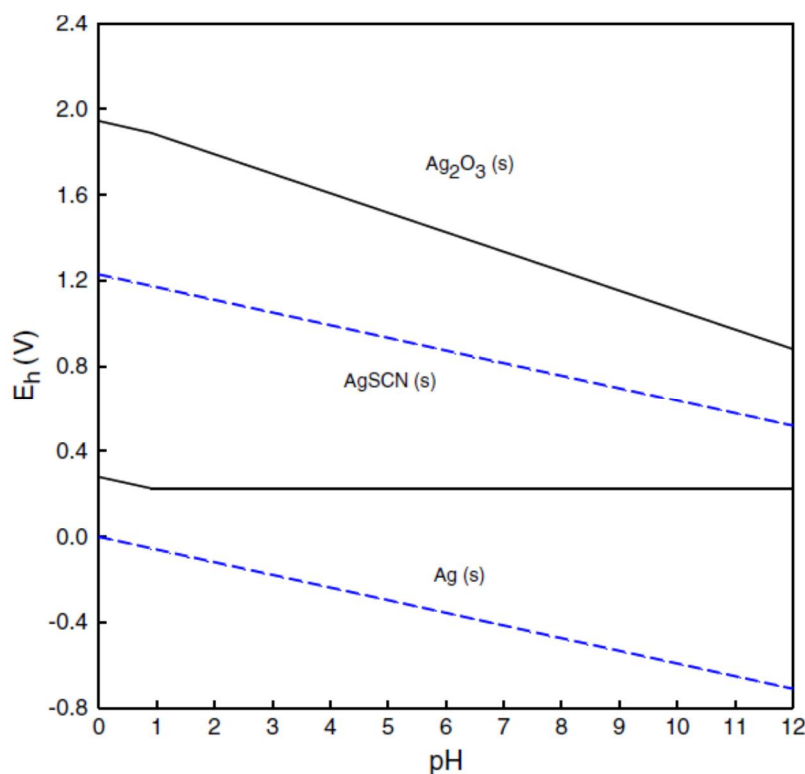
Ferrirauta vaikuttaa tiosyanaatin hapettumiseen, kun käytettäviin parametreihin yhdistetään korkea lämpötila. Kuvan 19 perusteella 50 °C lämpötilassa tiosyanaatin hapettuminen on huomattavasti voimakkaampaa kuin normaalissa huoneen lämpötilassa. Tosin Aylmore [2012] viittaa tutkimukseen, jossa toimivan liuotusprosessin lämpötilaksi valittiin 85 °C. Ferriraudan alkupitoisuuden ei prosessille tyypillisillä konsentraatioilla ole havaittu vaikuttavan tiosyanaatin hapettumiseen [Li et al. 2012c]. Liuotusprosessin parametrien toiminta-alue on esitettyä taulukossa 9.

Taulukko 9. Tiosyanaattiprosessin parametrit.

Parametri	Toiminta-alue
Reagenssipitoisuudet	
SCN <sup>-</sup>	0,3-30 g/l
Fe <sup>3+</sup>	2-5 g/l
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	pH:n säätöön
pH	1-3
Lämpötila	25-85 °C
Redox-potentiaali vs. SHE	450-700 mV

Tiosyanaattiliuoksen happamuus johtaa kullan ohella muidenkin metallien liukenemiseen, jolloin kompleksin muodostamiseen tarvittavan tiosyanaatin kulutus lisääntyy. Toisaalta bioliuotuksella esikäsitelty raaka-aine voidaan siirtää neutraloimatta liuotukseen, jolloin talteenotto-prosessin välivaiheita voidaan eliminoida. Muita metalleja sisältävä raaka-aine saattaa häiritä kullan liukenemistä. Li et al. [2012a] mukaan prosessia hidastavat erityisesti kupari (I) ja hopea (I), sillä ne muodostavat alle 0,1 M tiosyanaattipitoisuudella niukkaliukoisia komplekseja [kuvat 20 ja 21]. Saostuminen alentaa liuoksessa olevan vapaan tiosyanaatin pitoisuutta ja vähentää kullan liuotukseen saatavilla olevien ligandien määrää.

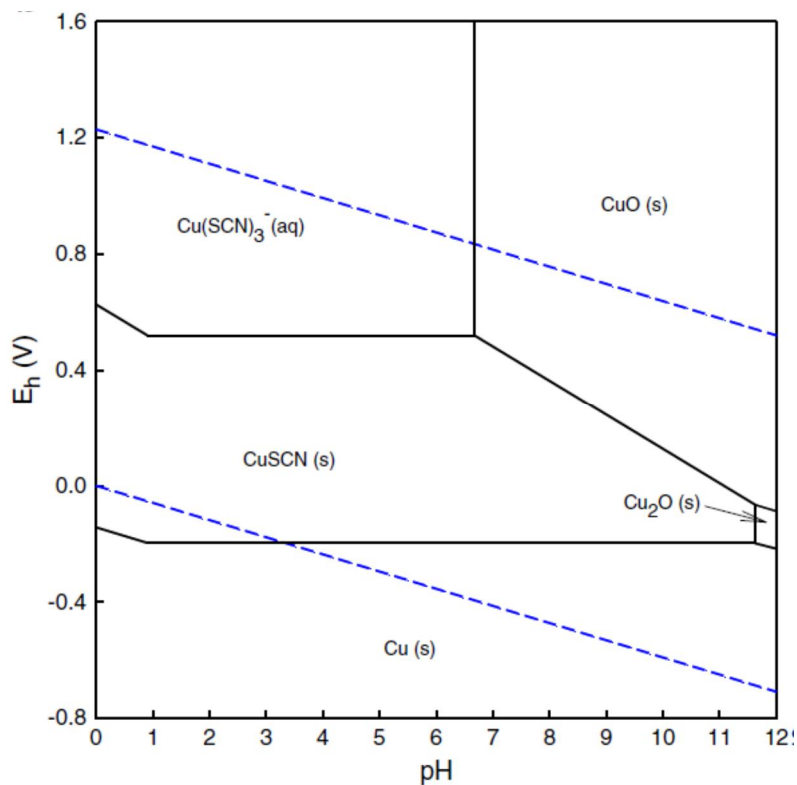




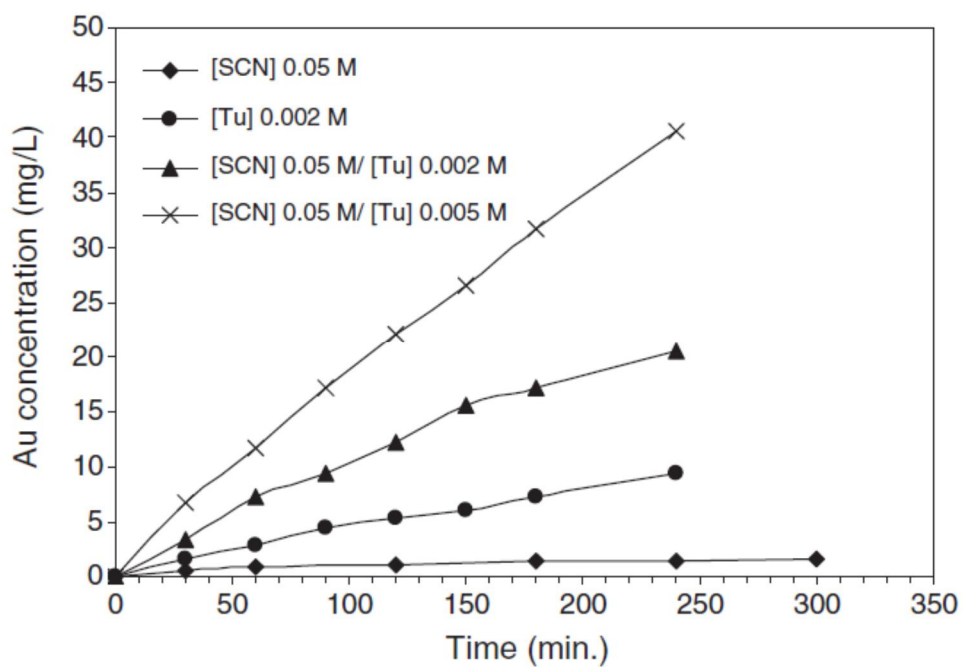
Kuva 20. Hopean Eh-pH -diagrammi Ag-SCN-H<sub>2</sub>O -komponenteilla (20 mg/l Ag, 0,1 M SCN<sup>-</sup>, T = 25 °C) [Li et al. 2012a].

Tiosyanaattia voidaan käyttää myös yhdistämällä sen ominaisuudet tioureaan kanssa. Yang et al. [2010] mukaan 50 mM tiosyanaattia ja 5 mM tioureaa sisältävän liuoksen havaittiin lisäävän kullan liukenemisnopeutta. Molempia ligandeja sisältävä liuos alensi kullan liukenemisen aktivaatioenergiaa ja reaktiomekanismin todettiin olevan varauksensiirron sekä aineensiirron kontrolloima.

Yhdistelmäliuoksen vaikutus liuotuksen kinetiikkaan voidaan selkeästi nähdä kuvassa 22, jossa sen liuotusnopeutta on verrattu molemmilla liuoskomponenteilla erikseen suoritettujen kokeiden liuotusnopeuksiin. Kinetiikan parantumisen lisäksi yhdistelmällä on toinenkin etu, sillä pelkän tioureaan käytön yhteydessä havaittavaa kullan passivoitumista voidaan tehokkaasti estää tiosyanaatin lisäyksellä [Aylmore 2012; Li et al. 2012b].



Kuva 21. Kuparin Eh-pH -diagrammi Cu-SCN-H<sub>2</sub>O -komponenteilla (0,2 M Cu, 0,1 M SCN<sup>-</sup>, T = 25 °C) [Li et al. 2012a].



Kuva 22. Tioureaan vaikutus kullin liukenemisnopeuteen (1 g/l Fe<sup>3+</sup>, pH 2,95, T= 23 °C, 800 rpm) [Li et al. 2012b].

Tiosyanaattiliuotus ei toistaiseksi ole saavuttanut suosiota kullan liuotusprosessien joukossa. Liitteessä 1 on esitetty eräissä tutkimuksissa saavutettuja kullan liuotuksen tuloksia eri lähtömateriaaleista. Laboratoriotason kokeissa on refraktorisilla malmeilla saavutettu saannon kannalta jopa syanidiliuotusta parempia tuloksia, mutta prosessin käyttökustannukset nousevat huomattavasti perinteistä liuotusprosessia korkeammiksi [Aylmore 2012].

Kullan talteenottoon tiosyanaattiliuoksesta on useita vaihtoehtoja. Sementaatiolla tehtävään kullan saostamiseen voidaan käyttää rautaa, kuparia, alumiinia tai sinkkiä. Rauta on edellä mainituista metalleista sementaation reaktionopeuden ja tehokkuuden kannalta varteenotettava vaihtoehto. Sitä käytetään ferrirautana prosessissa jo valmiiksi hapettimena. [Li et al. 2012d]. Kulta voidaan myös adsorboida aktiivihiileen tai ionivaihtohartseihin [Kholmogorov et al. 2002]. Tosin Lin et al. [2012d] mukaan aktiivihiili katalysoi raudan ja tiosyanaatin välisen redox-reaktion lisäten tiosyanaatin kuluusta. Ionivaihtohartseja käytettäessä puolestaan talteenoton tehokkuutta haastavat muut kullan ohella adsorboituvat metalli-ionit [Aylmore 2012].

## **4 BIOLOGISET MENETELMÄT KULLAN LIUOTUKSESSA JA TALTEENOTOSSA**

### **4.1 Bioliuotus**

Bioliuotus perustuu bakteerien aktiivisuuteen, jonka lopputuloksena tietty lähtömaterialin osa tai rakenne hapettuu ja liukenee. Hydrometallurgiassa mikrobiologiset liuotusmenetelmät voidaan jakaa kahteen osaan tavoiteltavan lopputuloksen mukaan. Biologisilla prosesseilla voidaan liuottaa malmia rikkomalla sen rakennetta, jolloin esikäsittelyn kautta mahdollistetaan perinteisen liuotusmenetelmän onnistuminen varsinaisessa kullan liuotuksessa. Biologisia menetelmiä voidaan soveltaa myös suoraan kullan liuottamiseen.

Kullan hydrometallurgisessa käsittelyssä bioliuotuksen pääasiallinen käyttökohde ovat refraktoriset kultaa sisältävät malmit, joissa arvometalli on pieninä pitoisuuksina. Bakteerien on havaittu hapettavan kultaa ympäröivää sulfidimatriisia, jolloin kullan liuotus voidaan suorittaa ilman fyysistä estettä. Bioliuotus on myös huomattavasti energiatehokkaampi tapa käsitellä köyhiä kultamalmeja kuin korkeaa lämpötilaa käyttävät menetelmät, pasuttaminen tai autoklaavikäsittely. [Ubaldini et al. 1998]

#### **4.1.1 Bioliuotuksen mikrobit ja käyttöympäristö**

Mikrobit voidaan jakaa niiden kannan kasvulle suotuisan lämpötila-alueen mukaan. Mesofiiliset bakteerit menestyvät parhaiten 25-40 °C lämpötilassa [Haddadin et al. 1995; Rawlings et al. 2003]. Termofiilisiä bakteereja käytetään 50 °C lämpötilan tuntumassa ja erittäin termofiilisiä bakteereja 60 °C tai korkeammissa lämpötiloissa [Bosecker 1997].

Asidofiilisten bakteerien toiminnan seurauksena liuokseen vapautuu metalli-ioneja. Bakteerit sietävät liuenneen metallin konsentraation kasvua vain tiettyyn rajaan asti, jonka jälkeen korkea metalli-ionipitoisuus inhiboi liuotusprosessin etenemistä [Rawlings 2008]. Prosessin inhibiitiota ilmenee Boseckerin [1997] julkaisun perusteella yleisesti raskasmetalleilla, joista Rawlings [2006] mainitsee arseenin, kuparin, sinkin, kadmiumin, nikkelin ja elohopean. Bakteereille myrkyllisenä pidetään jo matalia tiosyanaatti- ja syanidipitoisuuksia sekä soluseinää vahingoittavaa kloridia yli 7 g/l pitoi-

suuksilla [v. Aswegen et al. 2006]. Liunneen metallin toleranssi vaihtelee eri mikrobikantojen välillä huomattavasti, mutta olennaista on bakteerien perusluonteeseen pohjautuva kyky sopeutua geenimutaatioiden tai -kaappausten avulla [Rawlings 2006]. Varsinkin *Acidithiobacillus*-suvun bakteereilla on hyvä metallitoleranssi ja sitä voi, samoin kuin muilla bakteereilla, edelleen lisätä sopeuttamalla kanta asteittaisilla metallipitoisuuden lisäyksillä [Bosecker 1997]. Bakterikannan liunneen metallin sietokykyä on kuitenkin vaikea ennustaa ja vaikka huomattava toleranssin kasvu saavutetaisiinkin, siihen voi kulua hyvin pitkä aika [Rawlings 2006]. Bakterikannan dynamiikasta luonteesta ja kantojen suuresta määrästä johtuen tarkkojen toleranssirajojen julkaiseminen saattaa muodostua hankalaksi. Tämän voi havaita myös suuresta tulosten hajonnasta eri tutkimusten välillä.

Liunneet metallit voivat myös katalysoida ja siten nopeuttaa bioliuotusprosessia. Deng & Liao [2002] tutkivat hopean ( $\text{Ag}^+$ ) käyttöä refraktorisen kultaa sisältävän flotatiokonsentraatin bioliuotuksessa. Tutkimuksessa havaittiin, että 10 ppm hopealisäys nopeutti bioliuotusta välillisesti hopeaionin ja pyriitin reaktion tuottaessa ferrorautaa sekä elementääristä rikkiä biologisen toiminnan ravinnoksi. Eräissä malmilaaduissa ferrorauta puuttuu malmin koostumuksesta johtuen. Rautaköyhien sinkkivälkkeen ( $\text{ZnS}$ ) tai lyijyhohteen ( $\text{PbS}$ ) tai kovelliitin ( $\text{CuS}$ ) bioliuotus nopeutuu, kun ferrirautaa lisätään prosessiin [Schippers 1999; Norris 2006].

Bioliuotus soveltuu hyvin juuri metallisulfidien käsittelyyn. Kun mikrobit liuottavat sulfidirakenteen ja luovat samalla happaman liuosympäristön, metallit siirtyvät samanaikaisesti liukoiseen ja talteenotto-prosessin kannalta otolliseen muotoon. Sulfideja ja rautaa hapettavat mikrobit eivät pysty hapettamaan kultaa, sillä pelkkä liuoksen happamuus ei luo riittäviä olosuhteita kullan liukenemiselle.

Orgaanisten happojen vaikutus ei ole välttämättä bioliuotusta edistävä. Ren et al. [2009] suorittaman tutkimuksen mukaan *At. ferrooxidans* -bakteerin sietokyky orgaanisia happoja vastaan on hyvin pieni. Tutkimuksessa havaittiin muurahais-, etikka-, propioni-, oksaali-, sitruuna- ja maleenihapon heikentävän raudan hapettumisreaktiota olennaisesti. Muurahaishappo toimi erityisen voimakkaasti, sillä jo yli 0,2 mmol/l pitoisuudessa bakterikannan ferrorautaa hapettava toiminta lähes pysähtyi.

Pinta-aktiiviset aineet ja orgaaniset ainesosat häiritsevät mikrobien toimintaa, sillä ne pienentävät pintajännitystä ja heikentävät hapen aineensiirtoa. Orgaanisia lisiä käytetään yleisesti talteenoton liuospuhdistusvaiheessa ja ne saattavat siirtyä epäedullisesti bioliuotukseen prosessiliuoksen kierrätyksessä. [Bosecker 1997]

Kullan liuotukseen pystyvät tietyt syanidia tuottavat bakteerit sekä eräät mikrobit orgaanisten happojen yhteisvaikutuksesta. Syanidia tuottavista bakteereista Fairbrother et al. [2009] mainitsee mm. *Chromobacterium violaceum*, *Pseudomonas aeruginosa* sekä *P. fluorescens* -kannat. Syanidia tuottavina niitä ei kuitenkaan voi pitää varteentotettavina vaihtoehtoina syanidin korvaavia prosesseja käsiteltäessä.

Aylmore [2012] kuvailee katsauksessaan *Basillus subtilis* -bakteerin ja orgaanisen hapon, kuten aminohapon tai humiinihapon käyttämistä kullan kompleksin ligandina. Prosessi vaatii hapettimen, johon soveltuu syötetty happikaasu tai kaliumpermanganaatti. Liuotuksen kinetiikka on hyvin alhainen, joten sen ainoa lupaava sovellus perustuu kullan liuottamiseen suurista määristä köyhää malmia esimerkiksi kasaliuotuksella [Aylmore 2012].

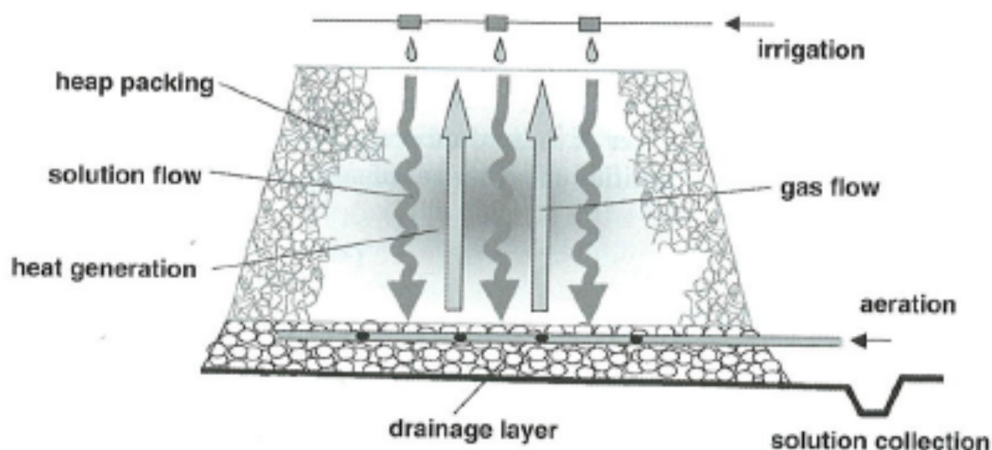
#### **4.1.2 Bioliuotustekniikat**

Teollisia bioliuotusmenetelmiä on kahta päätyyppiä. Kasaliuotuksessa suuri määrä malmia tai konsentraattia sijoitetaan kasaan, johon liuotuksessa käytettävää liuosta lisätään pumppaamalla. Reaktoriliuotus perustuu tarkasti kontrolloituun säiliössä tehtävään liuotukseen, jossa hienojakoista mineraalilietettä sekoitetaan voimakkaan ilmansyötön kera. [Rawlings et al. 2003]

Kasaliuotus soveltuu parhaiten hienojakoiselle malmille, jonka konsentroiminen ei flotaation avulla onnistu [Bosecker 1997]. Liuotettava hienojakoinen malmi sijoitetaan läpäisemättömälle alustalle ja hapanta tuoretta tai talteenotosta kierrätettyä liuosta lisätään jakojärjestelmän avulla tasaisesti kasan eri osiin. Metallia sisältävä liuos kerätään painovoiman avulla [kuva 23] ja toimitetaan talteenottovaiheeseen. [Rawlings et al. 2003] Suuria, satoja tonneja malmia sisältäviä kasoja puolestaan kastellaan vedellä tai happamalla vesiliuoksella tai vaihtoehtoisesti tulvitetaan säännöllisesti [Bosecker 1997]. Mittavimmat kasat eivät välttämättä ole vastaavalla tavalla kontrolloituja prosessin näkökulmasta vaan niitä pidetään yllä muun tuotannon ohella.

Kasaliuotuksessa mikrobitoiminnalle olennainen happi joko siirtyy passiivisesti ilmaa läpäisevän kasan eri osiin tai vaihtoehtoisesti sitä syötetään erillisen ilmastusjärjestelmän avulla [kuva 23]. Kasaliuotusprosessin käyttöönotto on taloudellisesti edullista reaktoriliuotukseen verrattuna, minkä vuoksi se sopii hyvin köyhille malmilaaduille. Toisaalta liuotuksen optimaalisten parametrien ylläpito muodostuu kasaliuotuksessa haastavaksi. Olosuhteet vaihtelevat voimakkaasti kasan eri osissa hapen saannin, pH:n

ja ravinnon suhteen. Heikko ilmansyöttö ja heikompi prosessin kontrollin mahdollisuus ovat syitä kasaliuotuksen huonommalle tehokkuudelle verrattaessa sitä reaktori-liuotukseen. [Rawlings et al. 2003]



Kuva 23. Kasaliuotuksen toimintaperiaate [Petersen & Dixon 2006].

Yksi tunnettu kaupparekisteröity kasaliuotusmenetelmä on BIOPRO™, joka on ollut käytössä Nevadassa, Yhdysvalloissa vuodesta 1998 [Acar 2012]. Bioliuotusta käytetään 1-3 g kultaa malmitonnissa sisältävän pyriitin ja arsenopyriitin rakenteen rikkomiseen ennen kullan varsinaista liuotusta CIL-prosessissa. Patentoitu prosessi perustuu bakteeriviljelmän istuttamiseen murskattuun malmiin ennen kasan valmistusta, jolloin mikrobien kasvu pääsee käyntiin etukäteen. Tämä mahdollistaa tasaisemman bioliuotuksen koko kasan alueella verrattuna käytäntöön, jossa mikrobit levitetään valmiin kasan pinnalle. [Logan et al. 2006] Menetelmässä käytetään sekä mesofiilisiä että termofiilisiä bakteereja. Viljelmässä toimivat *At. ferrooxidans*, *L. ferriphilum*, *Sulfobacillus thermosulfooxidans* sekä erittäin termofiiliset arkkibakteerit [Acar 2012].

Toinen uudehko menetelmä, GEOCOAT™, perustuu hybridiprosessiin, jossa pyritään saavuttamaan korkeampi liuotusnopeus alhaisilla kasaliuotusrakenteen kustannuksilla. Kasa koostuu rakennetta tukevasta inertistä kiviaineksesta ja matalan laadun malmista, joiden päälle kasataan ohuita kerroksia hienojakoista bioliuotettavaa mineraalikonsentraattia. Bakteeriviljelmiä levitetään kerroksittain kasaa rakennettaessa, mikä mahdollistaa paikallisesti paremman liuotuksen kinetiikan ja siten nopeamman liuotuksen.

Menetelmä kehitettiin alun perin refraktoriselle kultamalmille. [Harvey et al. 2002; Rawlings et al. 2003].

Ensimmäinen kaupallinen bioliuotusta hyödyntävä reaktoriprosessi otettiin käyttöön Fairview'ssa, Etelä-Afrikassa vuonna 1986 refraktorisen kultamalmin käsittelyssä [v. Aswegen et al. 2006]. Vuoteen 2002 mennessä reaktorissa tapahtuvaa bioliuotusta tehtiin maailmanlaajuisesti yhdeksässä kaivoskohteessa ja lisäksi neljä kultaa sisältävää mineraalia käsittelevää reaktoria oli suunnitteilla. Reaktorissa tehtävä liuotus on jatkuvatoiminen prosessi, jossa sekoittimella varustettuun bioliuotussäiliöön syötetään voimakkaasti ilmaa nopean kinetiikan aikaan saamiseksi. [Rawlings et al. 2003] Reaktorijärjestelmän rakentaminen on huomattavasti kasaliuotusprosessia kalliimpaa, mutta liuotusnopeus on merkittävästi korkeampi [Bosecker 1997].

Reaktoriliuotus on tarkoin kontrolloitu prosessi. Bioliuotuksen aikana seurataan jatkuvasti liuoksen pH:ta, lämpötilaa sekä mikrobien ravinteena käyttämien lisien syöttöta-soa. Liuotuksen kinetiikkaa lisää myös mahdollisuus korkeamman prosessilämpötilan käyttöön. Koska prosessia pystytään hallitsemaan ja olosuhteita optimoimaan ohjatus-ti, liuotukseen kuluva aika on vain joitakin päiviä. Tämä on huomattavasti vähemmän kuin kasaliuotukseen kuluva aika, joka on viikoista kuukausiin. Suurin osa prosesseista käyttää hyväkseen mesofiilistä tai lievästi termofiilistä mikrobikantaa 40-50 °C lämpö-tilassa. [Rawlings et al. 2003]

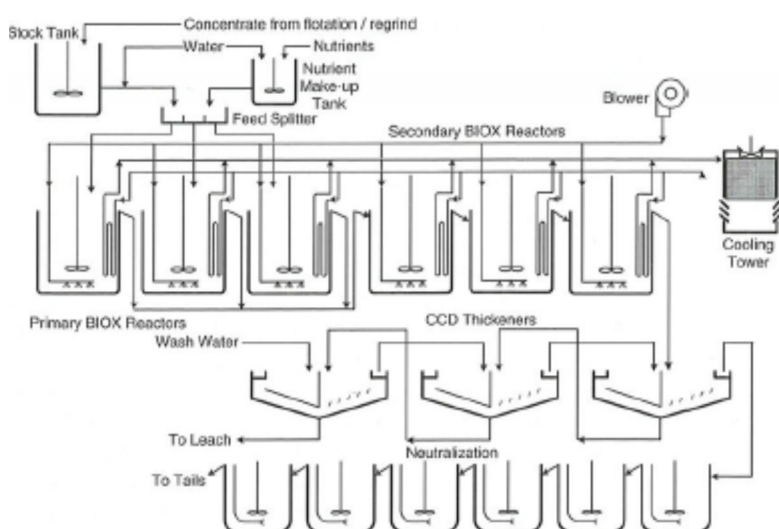
Reaktoriliuotuksella on toisaalta myös rajoituksia. Kiinteän aineen pitoisuus liuoksessa voi korkeimmillaan olla n. 20 %. Jos kiintoainepitoisuutta nostetaan, kaasun aineen-siirto heikkenee ja mikrobien solurakenne vaurioituu liuoksen sekoituksessa kasvavan leikkausvoiman vuoksi. Tästä ja myös suuremmista käyttökustannuksista johtuen reak-toriliuotusta käytetään yleensä vain arvokkaampia metalleja sisältävien mineraalien ja mineraalikonsentraattien käsittelyssä. [Rawlings et al. 2003]

Tunnetuin kaupallinen ja patentoitu reaktorissa suoritettava kultaa sisältävän refrakto-risen mineraalin bioliuotusmenetelmä [kuva 24] on BIOX® [Rawlings et al. 2003; v. Aswegen et al. 2006]. Toinen kaupallisesti lanseerattu prosessi on Mintek-BacTech, joskin sen käyttö on edellä mainittua harvinaisempaa [Rawlings et al. 2003]

BIOX®-prosessissa liuotetaan flotaatiolla käsiteltyä sulfidikonsentraattia, jonka P80 partikkelikoko on 75 µm ja enimmillään 150 µm. Tätä suurempi partikkelikoko johtaa liuotuksen hitaaseen edistymiseen ja optimaalista partikkelikokoa pienempi rakenne puolestaan saattaa hankaloittaa prosessin seuraavia vaiheita esimerkiksi lisäämällä laskeutukseen vaadittavan pinta-alan määrää tai nostamalla lietteen viskositeettia. Bio-



liuotusprosessi koostuu tyypillisesti kolmesta rinnan toimivasta primäärisestä reaktorista ja kolmesta sarjassa toimivasta sekundäärisestä reaktorista kuvan 24 osoittamalla tavalla. Liuotusaika on 4-6 päivää riippuen syötettävän konsentraatin sulfidipitoisuudesta ja mineralogiasta. Reaktoriin syötetään typen, fosforin sekä kaliumin suoloja bakteerien ravinnoksi. Liuenneen hapen määrä tulee olla poikkeuksetta vähintään 2 g/l ja sen kulutuksen arvioidaan olevan 1,8-2,6 kg hapetettavaa sulfidikilogrammaa kohden. Sulfidin hapettumisreaktio on hyvin eksoterminen, joten reaktori on varustettava riittävällä jäähdytysjärjestelmällä bakteerikannalle optimaalisen toimintalämpötilan ylläpitämiseksi. [v. Aswegen et al. 2006]



Kuva 24. Tyypillinen BIOX-prosessikaavio [v. Aswegen et al. 2006].

## 4.2 Biosorptio

Perinteisen aktiivihiilen ohella on viime vuosina tutkittu laajasti biologista massaa hyödyntäviä menetelmiä. Biosorbenttien tutkimusta kuvaa erityisesti lukuisten vaihtoehtojen määrä, jossa eri biomassojen soveltuvuutta on tutkittu kullan talteenotossa [Parajuli et al. 2008; Tasdelen et al. 2009; Das 2010; Chen et al. 2011; Syed 2012].

Biosorptio perustuu liuoksen metalli-ionien ja mikro-organismien sisältämien funktionaalisten, varautuneiden pintasidosryhmien passiiviseen fysikaalis-kemialliseen vuorovaikutukseen [Pethkar & Paknikar 1998]. Das [2010] mainitsee keräämiinsä lähteisiin viitaten levät, sienet, bakteerit sekä lukuisia muita kultaa adsorboivia biopolymeerejä ja

massoja, joita voitaisiin käyttää perinteisempien vaihtoehtojen kuten sinkkipölyllä tehtävän sementaation, aktiivihiliadsorption, sähkösaostamisen, liospuhdistuksen tai ionivaihdon sijaan. Biopolymeereillä on tehty kokeita esimerkiksi kitosaania sekä selluloosaa hyödyntäen [Chen et al. 2011]. Luonnon alkuperäisellä selluloosalla on verrattain huono adsorptiokyky sekä matala fysikaalinen stabiilitetti ja sen vuoksi sitä muokataan kemiallisesti, jolloin esimerkiksi kullin adsorptiotehokkuus on merkittävä [Tasdelen et al. 2009].

Adsorptiokapasiteettien on havaittu materiaalista riippuen olevan levillä 0,0032-0,5, sienillä 0,4-0,5 ja modifioidulla kitosaanilla 2,9-3,4 mmol/g [Das 2010]. Adsorptiokapasiteetti voidaan määrittää yhtälön (16) [Kwak et al. 2010] avulla.

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_f)}{M}, \quad (16)$$

jossa  $Q_e$  on biomassagrammaan adsorboitunut kullin ( $\text{Au}^+$ ) määrä (mg/g),  $C_0$  ja  $C_f$  ovat kullin alku- ja loppukonsentraatio (mg/l),  $V$  liuosvolyymi ja  $M$  biosorbentin massa.

Metallien biosorptioon kohdistuva yleinen kiinnostus perustuu sen kustannustehokkuuteen. Talteenotto-prosessissa käytetään useimmiten kuollutta biomassaa, joten ravinnelisiä ei tarvita. Samasta syystä menetelmä soveltuu hyvin myös myrkyllisiin liuossympäristöihin. Suurin hyöty biosorption hyödyntämisessä on mahdollisuus *in situ* -käyttöön sekä sen helppo mukauttaminen ja yhdistäminen eri talteenottojärjestelmiin. [Das 2010] Teollisuuden sivutuotteena syntyy runsaasti kuollutta biomassaa. Sen hävittäminen saattaa olla ongelmallista, jolloin biosorptio voisi tarjota uuden hyödyllisen vaihtoehtojen jätteen poistamiseen [Pethkar & Paknikar 1998].

Yllä mainitun lisäksi biosorptiolla on havaittu olevan muitakin selkeitä etuja verrattessa muihin talteenottovaihtoehtoihin. Kullin irrottaminen ionivaihtohartsista tuhkaamalla muodostaa vaarallisia palokaasuja ja hartsit ovat lisäksi usein huomattavan kalliita, minkä vuoksi ne eivät sovellu hyvin metallien talteenottoon laimeista liuoksista. Liuospuhdistusmenetelmässä käytettävien liuottimien muodostama mahdollinen ympäristöhaitta voidaan myös välttää biologisten vaihtoehtojen avulla. [Arrascue et al. 2009]

Kullin adsorboituminen biomassaan tapahtuu tiettyjen liuosparametrien ehdoilla. Ylivoimaisesti tärkein on liuoksen pH, joka vaikuttaa metalli-ionien hydrolysoitumiseen, kompleksien muodostumiseen sekä redox-potentiaaliin. Lukuisissa tutkimuksissa on

tultu tuloksiin, joissa paras adsorptiokyky saavutetaan happamissa liuoksissa. Lämpötilan vaikutuksesta on saatavilla ainoastaan ristiriitaisia tuloksia, minkä vuoksi merkittävää riippuvuutta ei voida määrittää. Sen sijaan alkuperäinen metallikonsentraatio liuoksessa, biomassan annostus sekä liuoksen sekoitusnopeus näyttäisivät vaikuttavan kullan adsorptiomääriin. Adsorboitumisreaktio tapahtuu aineensiirron kontrolloimana. Biosorbentin lisääminen kasvattaa yleensä kompleksin muodostamiseen valmiiden sidospaikkojen määrää liuoksessa. Vastaavasti sekoitusnopeuden nostaminen lisää diffuusionopeutta aineen nopeamman siirtymisen sekä biomassan pinnalla olevan reaktiokerroksen ohenemisen kautta. Liuoksen metallikonsentraation kasvattaminen lisää vapaana olevien metalli-ionien määrää suhteessa biomassan adsorptioon kykeneviin sidosryhmiin. Adsorboitumista heikentää liuoksen korkea ionivahvuus. Mikäli metalli-ionin ja sitä kompleksoivan ligandin sidos on vahva, saattaa adsorptio heikentyä olennaisesti kilpailevan kompleksoitumisreaktion vuoksi. Das [2010] mainitsee julkaisussaan etenkin halidit. [Das 2010]

Koska useimmat biosorbentit saavuttavat korkeimman adsorptiokykynsä happamassa liuosympäristössä, niiden hyödyntäminen on todennäköisesti monimutkaisempaa syanidia sisältävien kultaliuosten käsittelyssä. Moni syanidin korvaavista potentiaalisista liuosvaihtoehdoista on hapan, mikä muodostaa luonnollisen yhteensopivuuden prosessien välillä.

Kullan talteenottoon käytetty biomassa täytyy adsorptiovaiheen jälkeen käsitellä kultan erottamiseksi orgaanisesta aineksesta. Nopein vaihtoehto on tuhkaaminen, jossa orgaaninen massa hävitetään korkeassa lämpötilassa ja tuloksena on metallista kultaa. [Kwak et al. 2010]. Esimerkiksi sekä Tasdelen et al. [2009] että Kwak et al. [2010] käyttivät tutkimuksessaan tuhkausta 800 °C:n lämpötilassa. Adsorboituneet kultaionit voidaan myös eluoida sorbentista liuoskonsentraatiksi ja saostaa pelkistävillä lisillä [Kwak et al. 2010].

## 5 LIUOTUSKOKEIDEN MENETELMÄT

### 5.1 Reaktorikokeet

Kullan liuotus varsinaisista tutkittavista raaka-aineista tehtiin reaktorikokein. Työssä tutkittaville liuoksille valittiin reaktorikokeissa käytettävät parametrit alustavissa sähkökemiallisissa kokeissa. Reaktorikokeiden materiaalit ovat lueteltuna taulukossa 10. Raaka-ainetyyppejä oli kaksi: kultakaivoksen autoklaavikäsitelty esirikaste sekä matkapuhelinten piirilevyistä valmistettu flotaatiokäsitelty murske. Autoklaavikäsiteltyä esirikastetta tutkittiin myös bioliuotuksella ja flotaatiokäsiteltyä piirilevymursketta lisäksi esihapotettuna. Kukin raaka-aine homogenisoitiin, 8-jaettiin ja sarjoitettiin. Tutkittavat liuostyypit merkittiin kirjaintunnistein kirjaimesta A lähtien.

Taulukko 10. Reaktorikokeiden raaka-aineet.

Sarja	Raaka-aine	Kiintoainesuhde
Sarja 1	autoklaavikäsitelty esirikaste	35 %
Sarja 2	autoklaavikäsitelty, bioliuotettu esirikaste	35 %
Sarja 3	flotaatiokäsitelty, esihapotettu piirilevymurske	16,7 %
Sarja 4	flotaatiokäsitelty piirilevymurske	16,7 %

Liuoksen kiintoainesuhde vaihteli raaka-aineesta riippuen. Kullan pitoisuus oletettiin pieneksi esirikasteessa, joten käytettiin korkeampaa kiinteän aineen pitoisuutta 35 %. Piirilevymurskeen kiintoainepitoisuus oli 16,7 %. Aikaisemmin oli todettu vastaavalla koejärjestelyllä olevan mahdollista saavuttaa kiinteän ja seulotun raaka-aineen täydellinen suspensio. [Vepsäläinen 2012].

Koelaitteisto on esitetty kuvassa 25. Siihen kuului 1000 ml lasinen vesivaipallinen reaktori sekä pumpulla ja lämmitysvastuksella varustettu vesihaude, jolla vettä kierrätettiin reaktorin vaippaan ja lämpötila saatiin stabiloitua halutulle tasolle. Liuosta sekoitettiin Teflon-päällystetyllä kolmilapaisella roottorilla nopeudella 350 kierrosta minuutissa. Reaktoriin syötettiin ilmaa rei'itetyn teflonputken kautta, joka oli taivutettu reaktorin reunaa ja pohjaa myötäilevään muotoon. Ilmaa syötettiin liuoksen saturoimiseksi kokeen keston ajan 1 l/min. Syöttönopeutta valvottiin ilmansyöttöön liitetyn rotametrin avulla. Kokeiden aikana pH-arvo mitattiin ja pidettiin kullekin liuokselle vali-

tussa arvossa automaattisen titraattorin avulla. Liuoksen pH-arvoa mittaava anturi kalibroitiin ennen jokaista yksittäistä koetta. Liuoksen redox-potentiaalia mitattiin platinakärjellisellä kylläisellä KCl Ag/AgCl –referenssielektrodilla (+199 mV vs. SHE). Referenssielektrodi kalibroitiin viikoittain. Redox-potentiaalin nosto suoritettiin kokeen aikana hapetinta sisältävän liuoksen lisäyksen peristalttisella pumpulla.



Kuva 25. Reaktorikokeissa käytetty koelaitteisto.

Yksittäisen kokeen kesto oli 6 tuntia. Ennen kokeen alkua suspensiota stabiloitiin 10 minuutin ajan syöttämällä siihen ilmaa 1 l/min ja sekoittamalla sitä nopeudella 350 kierrosta minuutissa. Liuoksesta otettiin näytteet 15, 30, 60, 120, 240 ja 360 min kohdalla. Näytemäärä vaihteli tyypillisesti välillä 10-20 ml. Tarvittaessa reaktorista poistettiin suurempia määriä liuostilavuuden noustessa liian korkeaksi, sillä muussa tapauksessa ylivuodon riski muodostui liian suureksi. Liuostilavuuden kasvu johtui lähinnä prosessin hapettimen tai pH:n säädössä käytetyn hapon lisääntyneestä tarpeesta. Näytteenottohetkellä ilman, pH-arvon säätöhapon sekä hapettimen syöttö pysäytettiin ja sekoitus pysäytettiin. Sekä pH-arvo että redox-potentiaali rekisteröitiin. Näyte otettiin reaktorikannen läpiviennistä pipetillä dekantertiin, imettiin annosruiskuun ja annostettiin 0,45 µm suodatinpatruunan läpi näytepulloon. Näyte kestäväitettiin 50 µl typpiha-polla. Kokeen välinäytteistä analysoitiin kultapitoisuus ja loppunäytteestä kullan ohella liuenneet metallit. Kokeen loputtua reaktori tyhjennettiin ja suspensio suodatettiin alipainesuodatuksella (kuva 26). Loppusuodoksesta otettiin näyte. Suodatinkakku huuhdeltiin erilliseen Erlenmeyer-lasiin 200 ml:lla tislattua vettä ja laitettiin +105 °C kuivausuuniin vuorokaudeksi. Suodatinkakusta tehtiin alkuaineanalyysi.



Kuva 26. Suodatinkakun valmistus alipainesuodatuksella.

Reaktorikokeista saataviin tuloksiin muodostui virhettä hävikistä johtuvasta massan muutoksesta. Tulosten käsittelyn yhteydessä ilmoitetut virhelukemat pohjautuvat hävikkiarvioon, jolloin virhe voidaan laskea kaavan (17) avulla:

$$\Delta m = m_p c_w, \quad (17)$$

jossa  $m_p$  on massan arvioitu hävikki (g) ja  $c_w$  on materiaalista analysoitu pitoisuus (mg/g).

## 5.2 Reaktorikokeiden materiaalien esikäsittely

Reaktorikokeissa käytetyt lähtömateriaalit olivat esimurskattuja ja jauhettuja. Esirikaste oli kultaa sisältävää malmia, joka oli autoklaavikäsitelty sulfidisen rakenteen rikkomiseksi. Partikkelikoko oli P80 <75  $\mu\text{m}$ . Reaktorikokeiden esirikasteelle tehtiin laboratoriossa esikäsittelynä bioliuotus, jolla pyrittiin parantamaan kullan saantoa edelleen. Bioliuotus tehtiin mekaanisella sekoittimella varustetussa 25 litran vesivaipallisessa reaktorissa, jossa liuoksen määrä oli 14 litraa. Roottorissa oli 15 cm lavat ja sekoitusno-

peus oli liuotuksen aikana 120 kierrosta minuutissa. Lämpötila pidettiin 28 °C:ssa lämpövastuksen ja kiertävän veden avulla. Mikrobikanta oli VTT:n asidofiilisesta sekaviljelmästä ja liuokseen sitä annostettiin 5 til-%. Kanta sopeutettiin elementääririkki- (0,6 p%) ja ferrosulfaattilisäyksillä (1,7 g Fe<sup>2+</sup>/l) yhden vuorokauden ajan, jonka jälkeen liuokseen syötettiin esirikastetta 4,5 p-% ja pH säädettiin arvoon 2,0 väkevällä rikkipollalla. Liuotusaika oli 15 päivää.

Piirilevymurske oli esimurskattu ja -jauhettu täysin partikkelikokoon <250 µm. Murskeelle tehtiin aluksi flotaatiokäsittely, jossa pyrittiin poistamaan piirilevyjen polymeerimassaa ja konsentroimaan metallipitoisuutta. Flotaatiossa ei vesiliuokseen lisätty kiintoaineen lisäksi reagensseja, sillä polymeerit ovat luonteeltaan hydrofobisia. Piirilevymurskeen flotaatiossa vaihdeltiin kiintoaineen pitoisuutta, syötettyä ilmamäärää ja sekoitusnopeutta, jolloin saatiin tietoa flotaation onnistumisesta. Kokeista saatiin laadultaan hyvin erilaisia alitteita, jotka myöhemmin yhdistettiin yhdeksi kiintoainemassaksi. Materiaali jaettiin myöhemmin tämän työn kokeita varten kahteen sarjaan, joista toiselle (sarja 3) tehtiin lisäksi esihapetus. Hapetuksen tavoitteena oli vähentää kullan liuotusta mahdollisesti häiritsevien muiden metallien määrää kiinteässä materiaalissa. Liuotus tehtiin 6 tunnin mittaisena, 75 °C lämpötilassa ja pH arvossa 2,0 rikkipollalla säädettyinä. Liuoksen redox-potentiaali nostettiin arvoon 807 mV vs. SHE. Hapettimina käytettiin happikaasua (2 l/min) sekä vetyperoksidia.

### 5.3 Tutkittavat liuokset

Kokeissa tutkittiin neljää liuostyyppiä: ammoniumtiosulfaattia, kloridi-hypokloriitti -liuosta, tioureaa sekä tiosyanaattia. Näistä ammoniumtiosulfaattiprosessi on emäksinen ja muut happamia. Kullan liuotukseen vaadittavien liuosparametrien valinnat tehtiin aiempaan saatavilla olevaan tutkimustyöhön sekä alustaviin sähkökemiallisiin laboratorioskokeisiin pohjautuen, missä pyrittiin selvittämään liuospotentiaalin, lämpötilan ja pH-arvon vaikutukset liuotuksen kinetiikkaan. Tämän lisäksi haluttiin löytää kullan liukenemisnopeuden kannalta riittävän kompleksi- ja hapetinannostuksen määrän.

Taulukossa 11 on esitettyä kunkin kokeissa käytetyn liuoksen parametreit. Hapettimen lisäysmääriä ei ole sisällytetty kyseiseen taulukkoon vaan ne ilmoitetaan laboratorioskokeiden tuloksissa luvussa 6. Alustavissa sähkökemiallisissa kokeissa käytettiin menetelminä kullan polarisaatiokokeita, hapettimen potentiaalimittauksia sekä painohä-

viömittauksia. Tiosulfaattiliuoksen pH-arvoa säädettiin ammoniakkivedellä. Tioureaan ja tiosyanaatin pH-arvoa kontrolloitiin puolestaan rikkihappo- ja kloridiliuoksen suolahappolisäyksin.

Taulukko 11. Kokeissa käytettyjen liuosten parametrit.

Tutkittu liuos	Kompleksin lähde	Hapetin	Lämpötila	pH
Ammonium-tiosulfaatti	Na-tiosulfaatti 0,1-1 M Ammoniakki 1-4 M	$\text{Cu}^{2+}$	25-40 °C	10-11
Tiourea	Tiourea 0,13 M	$\text{Fe}^{3+}$	25-40 °C	1-2
Tiosyanaatti	Na-tiosyanaatti 0,05-0,2 M	$\text{Fe}^{3+}$	25-40 °C	2-3
Kloridi-hypokloriitti	Natriumkloridi 3 M	Hypo-kloriitti	25-40 °C	1-3

Liuosten pH:n säätöön käytettiin konsentroituja kemikaaleja. Kaikissa tässä työssä suoritetuissa kokeissa käytettiin ProAnalysis-laadun kemikaaleja ja vesi oli ionivaihdettua. Annostelut suoritettiin kiinteiden kemikaalien osalta laboratoriovaa'an avulla ja neste-mäisten osalta riittävän tarkkuuden takaavilla annosteluvälineillä. pH:n mittaamiseen käytettiin kalibroitua mittaria.

Perusliuos sisälsi kompleksin lähteen, hapettimen ja pH-arvoa säättävän kemikaalin. Tiourealiuokseen lisättiin natriumsulfiittia 4,5 g/l stabiloimaan tioureaa. Tiosyanaattiin annostettiin pieni määrä tioureaa (5 mM) kulan kompleksoimisen avustamiseksi. Esi-rikasteella ja piirilevymurskeella tehtäviä reaktorikokeita varten valittiin liuoksiin lisät-tävien kemikaalien määrät sähkökemiallisten kokeiden perusteella.

Alustavissa kultanäytteillä tehdyissä sähkökemiallisissa kokeissa käytettiin menetelmi-nä polarisaatio-, potentiaali- sekä painohäviömittauksia. Kokeiden tavoitteena oli sel-vittää kulan liutusnopeuden kannalta riittävät parametrit reagenssien, pH-arvon ja lämpötilan suhteen. Myöhempiin reaktorikokeisiin valittiin liuokset, jotka alustavissa kokeissa indikoivat perinteistä syanidiliuotusta vastaavaa tai lähellä olevaa liutusno-peutta. Perinteisen syanidiliuotuksen nopeus on 2,5 mg/cm<sup>2</sup>·h [Baghalha 2007; Nam et al. 2008]. Liutusnopeuksien määrittämiseen käytettiin yhtälöä (19) sivulla 65. Tavoiteltu kulan liutusnopeus muunnettiin vastaavaksi virrantiheyden arvoksi. Korroosiovirran-tiheys 1 mA/cm<sup>2</sup> vastaa kulan liukenemisnopeutta 2,45 mg/cm<sup>2</sup>·h, jolloin polarisaatio-



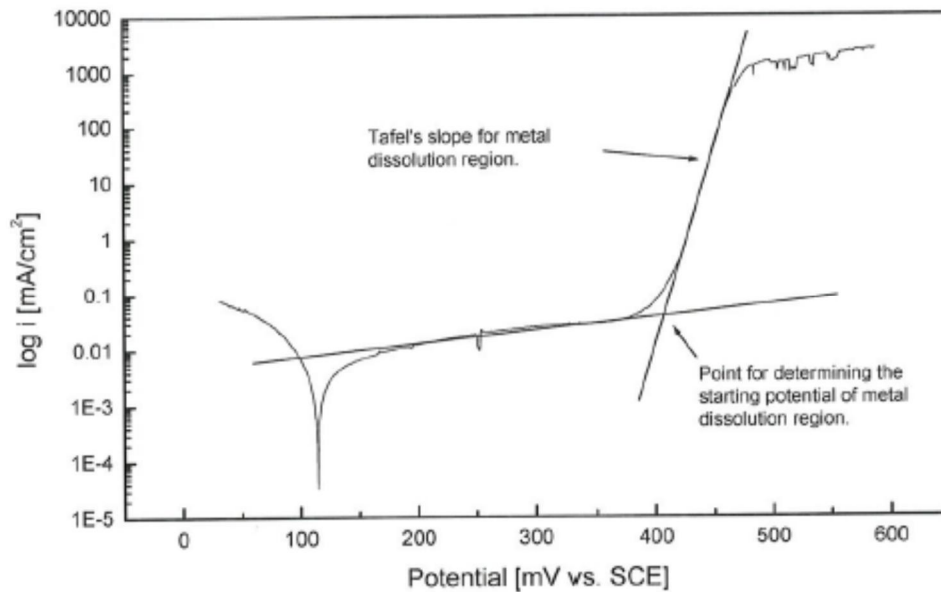
kokeilla on mahdollista alustavasti selvittää, kuinka korkea redox-potentiaali vaaditaan halutun liukenemisnopeuden saavuttamiseksi.

## 5.4 Polarisaatiokokeet

Polarisaatiomittausta käytetään tutkittaessa näytteen käyttäytymistä liuoksen eri redox-potentiaaleissa [Aromaa 1987]. Menetelmällä voidaan myös havainnoida näytteen pinnalla mittauksen aikana syntyvien reaktiotuotteiden vaikutusta. Polarisaatiomittauksessa näytteen pinnan potentiaalia muutetaan lineaarisesti ajan suhteen. Potentiaalin muutosnopeus eli pyyhkäisy nopeus vaikuttaa näytteen pinnalla tapahtuviin reaktioihin. Reaktiokinetiikkaa rajoittavien ilmiöiden tutkiminen vaatii hidasta pyyhkäisy nopeutta kun taas nopea menetelmä soveltuu yleiseen korroosion tutkimiseen suurilla toistomäärillä. Polarisaatiokokeessa mitataan potentiaali ja sitä vastaava virrantiheys. Tuloksena on  $E\text{-log}(i)$  -kuvaaja, jossa logaritminen virrantiheyden itseisarvo esitetään potentiaalin funktiona. Kuvaajasta voidaan määrittää näytteen lepopotentiaali kokeessa käytetyssä liuoksessa sekä arvioida korroosionopeutta.

Menetelmää käytettiin valmistelevana osana koejärjestelyssä ja sillä pyrittiin määrittämään kullan käyttäytymistä kokeessa tutkituissa liuoksissa ilman hapettimen lisäystä. Tavoitteena oli määrittää kullan riittävän nopealle liukenemiselle vaadittavan redox-potentiaalin arvo, että myöhemmissä kokeissa voitaisiin määrittää sopiva redox-potentiaalia tarpeeksi nostava hapettimen lisäysmäärä.

Kuva 27 esittää palladiumin polarisaatiokokeen kuvaajaa, jossa on määritetty metallin liukenemisen potentiaalialue. Kuvan perusteella palladiumin liukeneminen alkaa noin potentiaalissa 400 mV vs. SHE. Kuvasta voidaan myös määrittää kyseisen mittauksessa käytetyn näytteen korroosiopotentiaali. Tämän työn polarisaatiokokeiden liuokset eivät sisältäneet hapetinta. Korroosiopotentiaalit eivät ole varsinaisen kullan liuotuskokeen potentiaaleja vaan polarisaatiokuvaajia käytettiin ainoastaan metallin liukenemisen potentiaalialueen määrittämiseen. Kokeissa havaittuja korroosiopotentiaaleja olisi ollut mahdollista käyttää määrittäessä perusliuoksen liuotuskinetiikkaa kullalle, mikä ei sinänsä ole tulosten kannalta merkittävää.



Kuva 27. Polarisaatiokokeen E-log(i) -kuvaaja palladiumille [Lillkung 2011].

Koelaitteisto koostui vesihaudekiertoon yhdistetystä vesivaipallisesta pienenisreaktorista, johon liitettiin jännitettä säätelävään potentiostaattiin kytketyt referenssi-, vastasekä työelektrodi. Systeemissä kulkeva virta mitataan työ- ja referenssielektrodin välillä. Referenssielektrodina käytettiin kylläistä KCl Ref201-elektrodia (+199 mV vs. SHE). Vastaelektrodina oli platinal levy ja työelektrodina käytettiin pyörivää kultaelektrodia. Kokeissa käytettiin pyörimisnopeutta 300 kierrosta minuutissa, jolloin elektrodille saatiin jatkuvasti tuotettua uutta liuosta ja ilmansyötöstä liuokseen tulevien kuplien kiinnittyminen elektrodille voitiin eliminoida. Liuokseen syötettiin ilmaa, jolloin liuos saatiin pidettyä vakio-tilassa liuenneen kaasun suhteen. Polarisaation pyyhkäisy-nopeutena käytettiin 100 mV/min.

Tietyllä virralla saostuvan tai liukenevan metallipinnan ainemäärä on Faradayn lain mukaan suoraan verrannollinen käytettyyn virtaan ja kuluneeseen aikaan (18):

$$n = \frac{m}{M} = \frac{It}{zF} \quad (18)$$

missä	n	=ainemäärä (mol)
	M	=massa (g)
	M	=moolimassa (g/mol)
	z	=elektronien määrä reaktiossa
	I	=virta (A)
	t	=aika (s)
	F	=Faradayn vakio (96485 C/mol)

Kun kaavaan (18) sijoitetaan massan riippuvuus ominaispainosta ja tilavuudesta, voidaan polarisaatiokokeessa määritettyyn virrantiheyteen (mA/cm<sup>2</sup>) perustuen laskea syöpyminenopeus pinnanpaksuuden ohenemana ajan suhteen (19).

$$\frac{\Delta h}{t} = \frac{IM}{zF\rho A} \quad (19)$$

missä	h	=pinnan paksuus (m)
	A	=näytteen ala (m <sup>2</sup> )
	ρ	=näyttemateriaalin ominaispaino (g/cm <sup>3</sup> )

Kaava (19) voidaan edelleen muuntaa massahäviöksi ajan ja pinta-alan suhteen kaavaksi (20)

$$\frac{\Delta m}{At} = \frac{IM}{AzF} \quad (20)$$

## 5.5 Potentiaalimittaukset

Kokeen potentiaalimittaussarjassa sovellettiin lepo- tai korroosiopotentiaalimittausta tarkoituksena määrittää tarvittava hapettimen määrä kullan liukenemiselle tutkituissa liuksissa. Menetelmässä näytteen pyritään saavuttamaan riittävän pitkällä potentiaalimittauksella tilanne, jossa näyte on tasapainotilassa ympäröivän liuoksen kanssa.

Potentiaalimittauksissa lisättiin ennalta määrättyjä hapetinaineita annoksittain liuokseen ja seurattiin potentiaalin muutosta. Mittaustiedoista syntyvä kuvaaja esitti liuoksen redox-potentiaalia ajan funktiona. Ajan merkitys ei ole olennainen arvioitaessa systeemin potentiaalin tasapainotilan saavuttamista. Mittausta on silti jatkettava stabiiliin tilanteeseen saakka. Mittauslaitteisto poikkesi polarisaatiokokeiden järjestelystä siten, että työelektrodina käytettiin yhdistelmäelektrodia, jossa oli platinakärki sekä kylläinen KCl Ag/AgCl-elektrodi referenssielektrodina (+199mV vs. SHE).

## 5.6 Painohäviömittaukset

Työn painohäviömittaukset tehtiin elektronisella kvartsikidemikrovaakaalla (EQCM) liuksille prosessiparametreilla, joilla kullan liuotuksen potentiaalinen suorituskyky oli havaittu aikaisemmissa tämän työn polarisaatio- ja potentiaalimittauksissa taloudellisessa tai teknisessä mielessä tehokkaimmiksi. Menetelmä perustuu mikrovaakaan yhdistetyn piezoelektrisen kvartsikiteen tuottamaan värähtelyyn, jonka taajuuden muutos voidaan muuntaa massan muutokseksi Sauerbreyn kaavan (21) [Buttry et al. 1992] mukaisesti

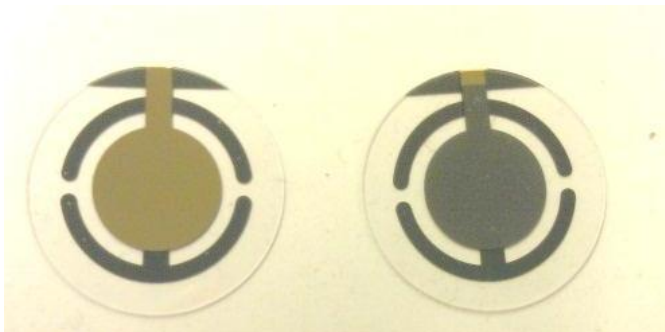
$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m, \quad (21)$$

missä	$\Delta f$	=taajuuden muutos (Hz)
	$C_f$	=kvartsikiteen herkkyyskerroin
	$\Delta m$	=massan muutos per pinta-ala (g/cm <sup>2</sup> )

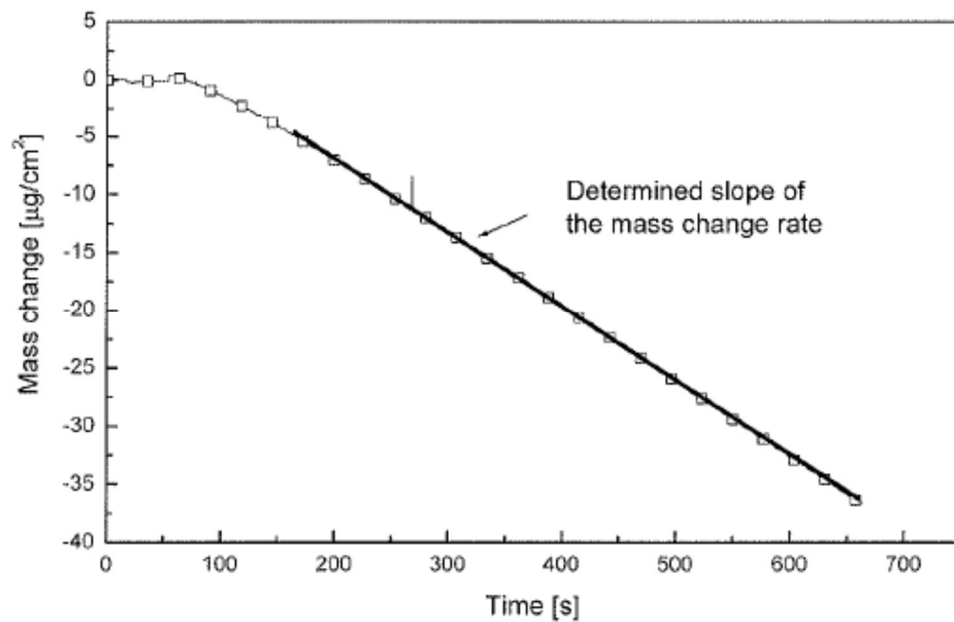
Sauerbrey'n kaava on voimassa ainoastaan kiinteille ja jäykille ohutkalvopinnoitteille. Yleisesti oletetaan, että pinnoitekalvo on alla olevan kvartsikiteen kiinteä jatke ja sen massan asteittainen muutos kvartsikiteen massan muutos. Pinnoite oletetaan myös jäykäksi, jolloin siihen ei kohdistu leikkausjännitystä kiteen värähtelyssä. Siten Sauerbrey'n kaavan herkkyyskerroin  $C_f$  huomioi vain kvartsikiteen akustis-elastiset ominaisuudet eikä sen päällä olevan pinnoitteen ominaisuuksia. Kaavan katsotaan olevan luotettava, mikäli mitattava taajuus vaihtelee enimmillään 2 % perustilasta [Buttry et al. 1992]. Sauerbrey'n kaavan avulla voidaan näin myös määrittää suurin sallittu pinnoitteen paino, 2420  $\mu\text{g}$ . Pinnoitteen paksuus vaihtelee eri materiaalien välillä ominaispainosta riippuen. Suurempi massa aiheuttaa värähtelyn vaimenemista sekä herkkyyskatoamista, joten tarkemmat mittaukset pystytään suorittamaan ohuilla pinnoitteilla.

Kokeissa käytettiin SRS QCM 5 MHz:n kultapinnoitettuja kiteitä (kuva 28), joissa kultapinnoitteen paksuus on valmistajan mukaan 100-1000 nm. Koska pinnoite on hyvin ohut ja mitattavan taajuuden muutokset hyvin pieniä suhteessa kiteen perustilan värähtelytaajuuteen, tulosten analysointiin voitiin näin ollen soveltaa kaavaa (21).

Tulosten analysointia varten määritettiin taajuusmuutosta vastaava massan muutos per pinta-ala kuluneen ajan funktiona. Kiteen pinta-ala mitattiin, jolloin tulos voitiin antaa vertailun helpottamiseksi kaavan (20) muodossa. Pinnoitteen ja siten kiteen massa voi kasvaa, vähentyä tai pysyä stabiilina riippuen materiaalin reaktioista liuoksessa. Tästä johtuen painonmuutos ei välttämättä ole lineaarinen ajan suhteen ja mittauksen aikana voi esiintyä painonmuutoksen kannalta hyvin erilaisia jaksoja. Kuvassa 29 on esitettyä painonhäviömittauksista muodostettu mallikuvaaja, jonka lineaariselta alueelta määritetään painonhäviö ajan funktiona.

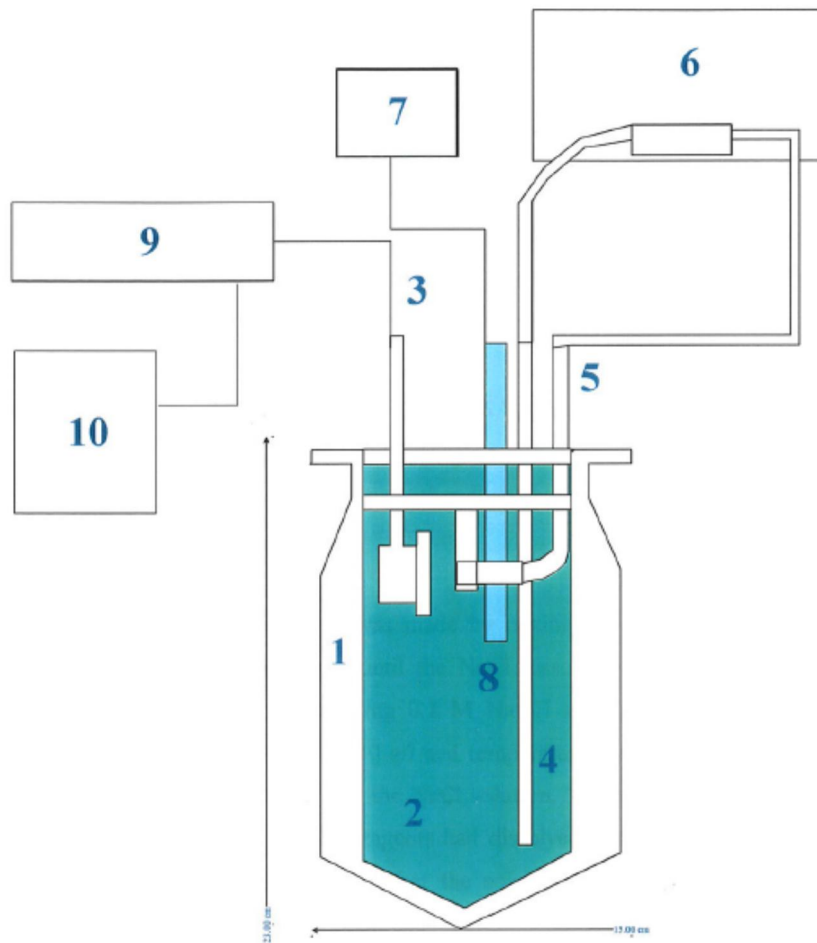


Kuva 28. Kultapinnoitettu kide (vas.) ja syövytetty kide (oik.)



Kuva 29. EQCM-mittauksiin perustuva painohäviömittauksen määrittäminen [Lillkung 2011].

Mittauslaitteiston kokoonpano on esitetty kuvassa 30. Kvartsikidevaa'alla suoritettavan painohäviömittauksen ohella seurattiin kiteen kultapinnoitteen potentiaalin muutosta liuokseen upotetun kapillaarin ja kylläisen KCl Ref201 -referenssielektrodiin avulla. Lisäksi liuoksen hapetuspotentiaalia seurattiin yleismittariin liitettyllä yhdistelmäelektrodilla, jossa oli platinakärki sekä kylläinen KCl Ag/AgCl-elektrodi referenssielektrodi (199 mV vs. SHE). Lasinen, noin yhden litran liuostilavuuden reaktoriastia oli liitetty vesihaudekiertoon. Kuhunkin mittauksissa käytetyistä liuoksista lisättiin ilmansyöttö ja kvartsikiteelle muodostettiin peristalttisen pumpun avulla laminaarinen virtaus nopeudella 300 ml/min. Liuoksen pumppausnopeus on käytetylle laitteistolle ominainen. Suurin virtausnopeus, jolla mittauksissa käytetyn pumpun tuottama virtaus säilyy kokoonpanoon liitetyssä letkussa laminaarisena, on 433 ml/l [v. Bonsdorff 2006).

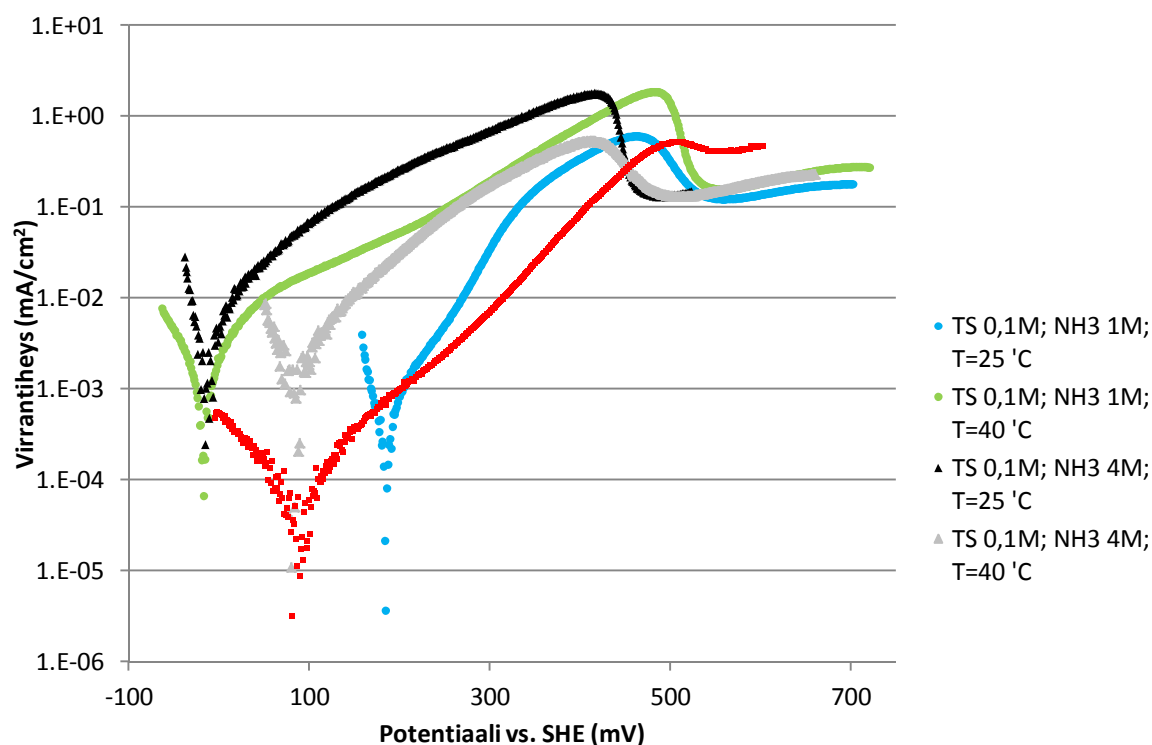


Kuva 30. Painohäviömittauksissa käytetty laitteisto. (1) Vesivaipallinen reaktori, (2) elektrolyytti, (3) EQCM-anturi, (4) elektrolyytin imuputki, (5) elektrolyytin syöttöputki, (6) pumppu, (7) pH-mittari, (8) pH-anturi, (9) EQCM-monitori, (10) tietokone [v. Bonsdorff 2006].

## 6 LIUOTUSKOKEIDEN TULOKSET

### 6.1 Sähkökemialliset kokeet

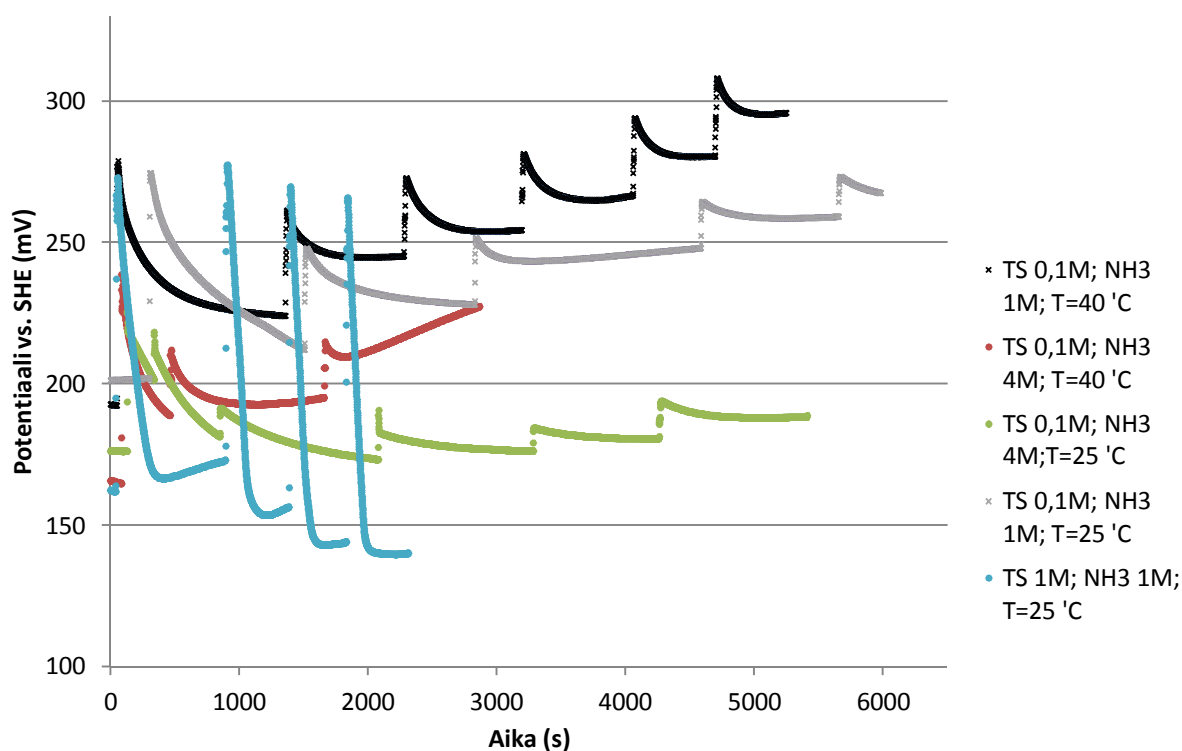
Ammoniumtiosulfaattiliuoksilla (kuva 31) saavutettiin haluttu virrantiheys 300-400 mV vs. SHE hapettavassa potentiaalissa. Lämpötilaa vaihdeltiin 25 ja 40 °C välillä, tiosulfaatin konsentraatiota 0,1 ja 1,0 M sekä ammoniakin 1 ja 4 M välillä. Lämpötilalla ja ammoniakin konsentraatiolla ei todettu olevan selkeää merkitystä virrantiheyteen eikä korroosiopotentiaaliin, joka vaihteli 0-200 mV vs. SHE välillä. Sen sijaan korkeammalla 1 M tiosulfaatin konsentraatiolla saattaa olla liuotuksen kinetiikkaa heikentävä ominaisuus. Polarisaatioajoissa havaittiin virrantiheyden äkillinen lasku 400-450 mV vs. SHE paikkeilla. Virrantiheyden lasku saattaa johtua kultapinnan pinnalle saostuvan aineksen aiheuttamasta osittaisesta passivoitumisesta. Kuvan 31 perusteella ammoniumtiosulfaattiliuosta tulisi käyttää enintään 400 mV vs. SHE redox-potentiaalissa ja toisaalta kuitenkin riittävän korkealla halutun virrantiheyden saavuttamiseksi.



Kuva 31. Ammoniumtiosulfaattiliuoksen polarisaatiokuvaajat valituilla ammoniakin pitoisuuksilla ja lämpötilan arvoilla, 0,1 M  $S_2O_3^{2-}$ .



Liuoksen redox-potentiaalia haluttiin prosessissa nostaa kuparisulfaatin avulla. Liuokseen lisättiin kuparisulfaattia annoksittain, jolloin saatiin kuvan 32 mukaiset tulokset. Redox-potentiaalin vaste lisätyyn kuparisulfaattiin oli verraten heikko, kun otetaan huomioon lisätty hapettimen määrä ja siitä aiheutuva pitkäaikaisempi redox-potentiaalin taso. Heti hapetinlisäyksen jälkeen potentiaali nousi hetkellisesti mutta palasi tämän jälkeen alemmalle, lähes edeltävää lisäystä seuranneelle potentiaalin tasolle. Redox-potentiaali nousi lähelle 300 mV vs. SHE liuoksessa, jossa oli 0,1 M tiosulfaattia, 1 M ammoniakkia 40 °C lämpötilassa. Liuoksen pH oli tällöin 10,5 ja lisätty kuparisulfaatin määrä 30 mM. Tällöinkin saavutettava virrantiheys on noin kertaluokan alempi kuin alun perin tavoiteltiin.



Kuva 32. Kuparisulfaatin vaikutus ammoniumtiosulfaattiliuoksen redox-potentiaaliin (musta ja harmaa kuvaaja; Cu (II):n kertalisäys 5 mM, muut; 10 mM).

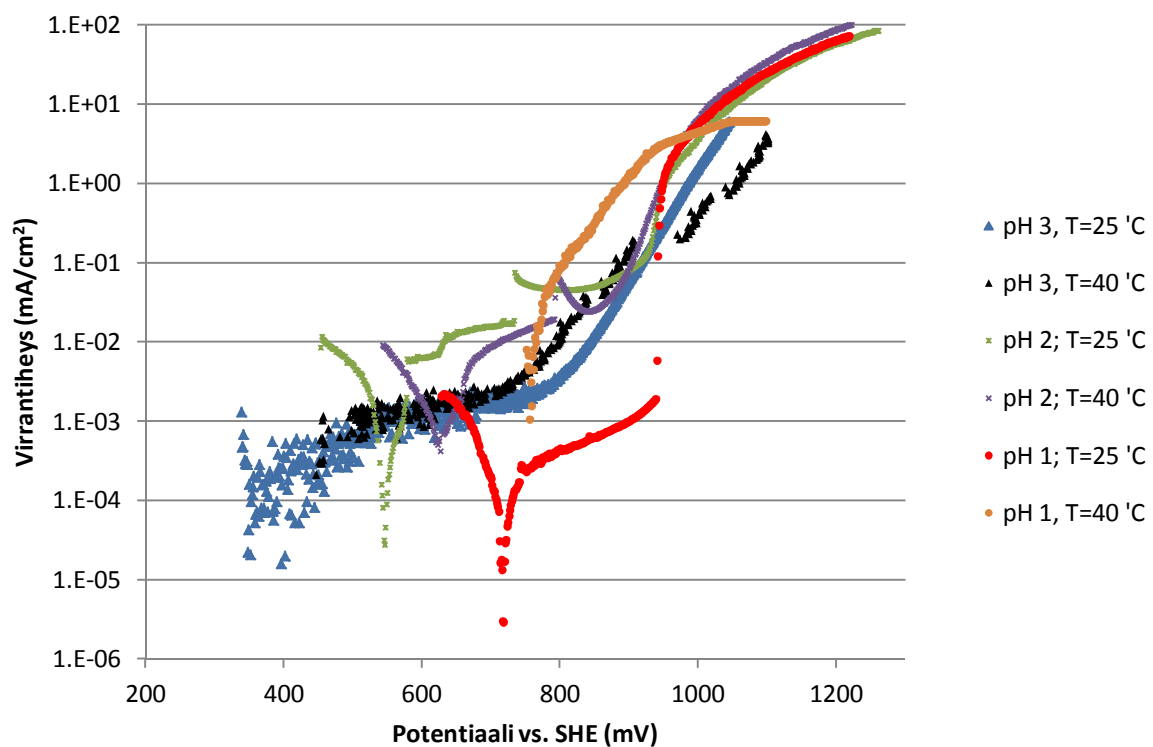
Toisaalta kokeissa havaittiin redox-potentiaalin viivästynyttä kasvua hapetinlisäysten jälkeen, mikä on todennäköisesti seurausta liuokseen syötetyn ilman kuparia hapettavasta vaikutuksesta. Syötettävä ilma regeneroi hapettavaa  $\text{Cu}^{2+}$ -ionia liuokseen. Viiväs-

tynyt potentiaalin nousu saattaa lisätä redox-potentiaalia varsinaisissa reaktorikokeissa. Liuoksen redox-potentiaalin noustessa kultapintaa passivoivalle tasolle liuotuksen kinetiikka todennäköisesti häiriintyy. Korkeammalla 1 M tiosulfaatin konsentraatiolla havaittiin redox-potentiaalissa suurta vaihtelua. Redox-potentiaalin trendi oli myös laskeva lisättäessä hapetinta. Liuoksen väri oli niin ikään selkeästi poikkeava verrattuna alemmalla 0,1 M tiosulfaatin pitoisuudella tehtyihin liuoksiin. Väri ei ollut sininen vaan samean väritön.

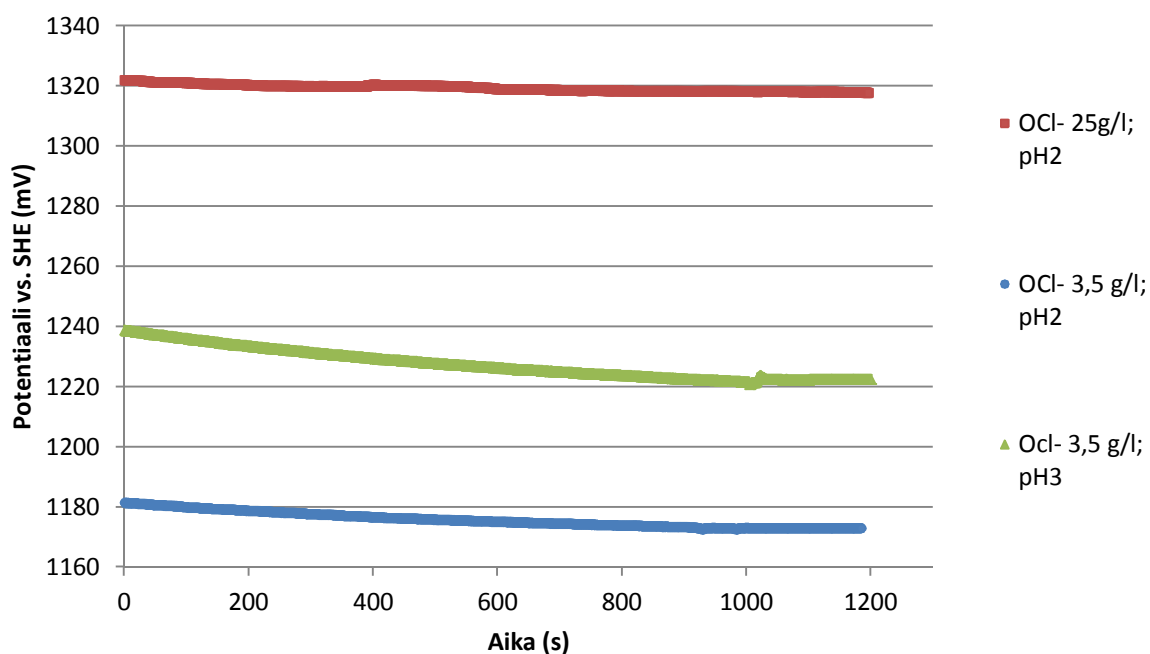
Epävakaan redox-potentiaalin ja toisaalta polarisaatiokokeissa yli 400 mV vs. SHE potentiaalissa todetun kullan passivoitumisilmiön vuoksi ammoniumtiosulfaattiliuos päätettiin sivuuttaa varsinaisista reaktorissa tehtävistä liuotuskokeista.

Halideja sisältävistä liuosvaihtoehtoista kokeissa käytettiin vahvaa natriumkloridiliuosta, johon lisättiin hapettimeksi natriumhypokloriittia. Kuvassa 33 on esitettynä polarisaatiokuvaajat valituilla pH:n ja lämpötilan arvoilla. Natriumkloridin määrä oli vakioidu teoriaosuudessa mainituille ylärajoille, jotta kloridiligandeja olisi riittävästi kullan hapettuessa. Haluttu virrantiheys saavutettiin käytetyistä liuosparametreista riippumatta 900-1000 mV vs. SHE potentiaalissa. Lisäksi virrantiheyden kasvu oli hyvin voimakasta jatkettaessa polarisaatiota 1200 mV:iin saakka. Kuvaajista voi päätellä kloridiliuoksen kinetiikan olevan kullan liuotuksessa korkea, sillä virrantiheydessä saavutettiin jopa kaksi kertaluokkaa korkeampia virrantiheyksiä tavoiteltuun tasoon verrattuna. Toisaalta kuvaajan suuri kulmakerroin välillä 800-1100 mV vs. SHE asettaa varsinaiselle liuotusprosessille haasteita, sillä tämän potentiaalivälin alarajalla virrantiheys on keskimäärin vain sadasosan tavoitellusta arvosta. Prosessi vaatisi näin ollen melko stabiilin ja voimakkaan hapettimen, jotta liukenemisnopeus säilyisi hyvällä tasolla.

Hapettimen suorituskykyä arvioitiin redox-potentiaalimittauksin eri hypokloriitin pitoisuuksilla. Redox-mittauksissa käytettiin ainoastaan 25 °C:n lämpötilassa olevia liuoksia, sillä polarisaatiomittauksissa ei havaittu selkeää etua lämpötilaa nostettaessa. Lisäksi hypokloriitin stabiilius liuoksessa heikkenee korkeammissa lämpötiloissa. Riittävä redox-potentiaali saavutettiin kaikilla hypokloriitin pitoisuuksilla, kuten kuvasta 34 käy ilmi. Mittauksissa todettiin redox-potentiaalin nousevan 1180 mV vs. SHE tasolle 3,5 g/l hypokloriitin pitoisuudella pH 3:ssa, jolloin polarisaatiokokeiden perusteella virrantiheys on noin kertaluokkaa tavoiteltua tasoa korkeampi. Hypokloriitin heikko stabiilius happamissa liuoksissa tosin heikentää lähtökohtaisesti koko liuotusprosessin käytettävyyttä. Koska hypokloriitin stabiilius paranee siirryttäessä kohti neutraalia pH:n arvoa [kuva 13], päädyttiin jatkokokeissa käyttämään liuoksia, joissa pH oli 3.

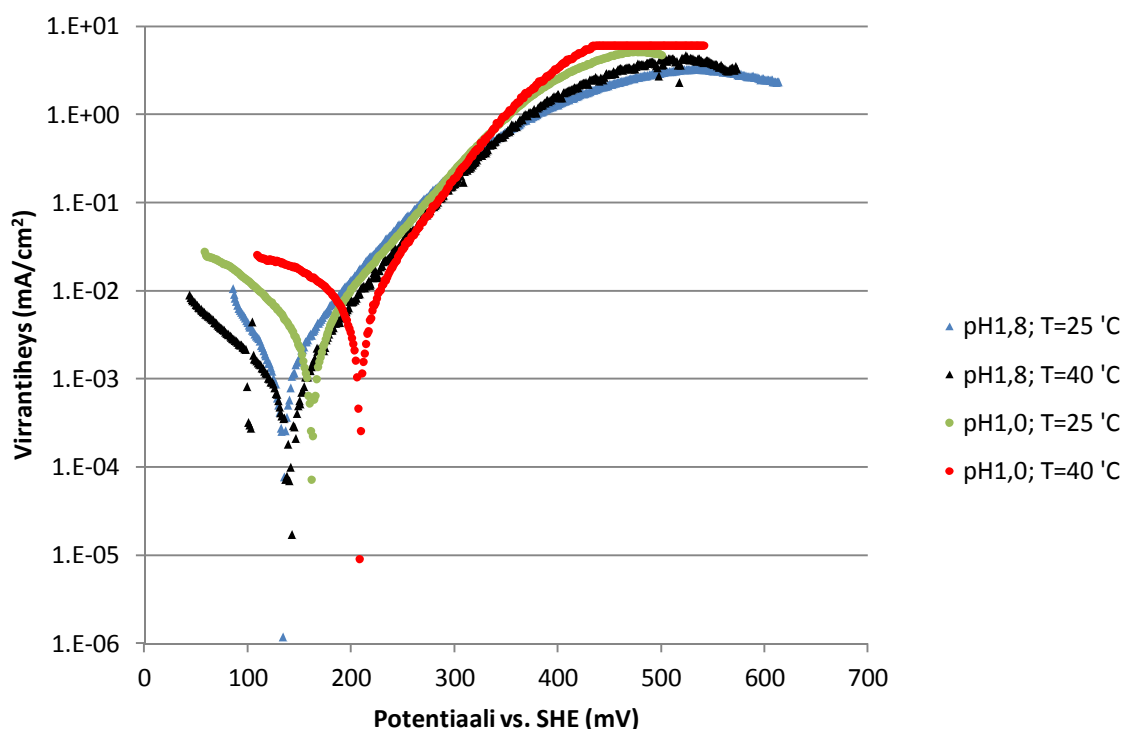


Kuva 33. Kloridiliuoksen polarisaatiokuvaajat valituilla pH:n ja lämpötilan arvoilla, 200 g/l NaCl.



Kuva 34. Hypokloriitin vaikutus NaCl-liuoksen redox-potentiaaliin, 200 g/l NaCl ja T=25 °C.

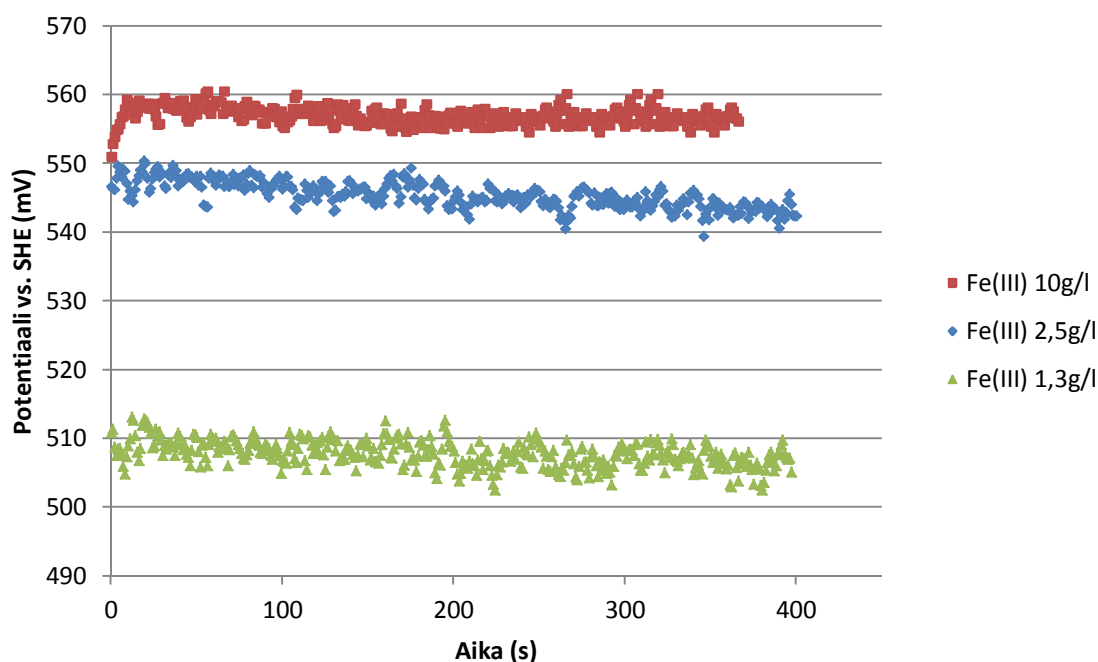
Tiourealiuosten polarisaatioajot tehtiin vakioidulla tioureaan ja natriumsulfiitin konsentraatiolla (kuva 35). Kokeissa käytetyillä lämpötiloilla tai pH:n arvoilla ei havaittu olevan merkitystä virrantiheyden arvoon eikä suurta merkitystä korroosiopotentiaalin arvoon. Tästä syystä jatkokokeet tehtiin lämpötilassa 25 °C. Tavoiteltu virrantiheyden arvo saavutettiin 350-400 mV vs. SHE potentiaalissa. Jatkettaessa hapettavaa polarisaatiota virrantiheyttä oli mahdollista nostaa hieman tasaantuen 500 mV:n potentiaalissa. Teoreettisesti tiourealiuotuksessa käytettävän redox-potentiaalin riittävä taso on 400-450 mV vs. SHE.



Kuva 35. Tiourealiuoksen polarisaatiokuvaajat valituilla pH:n ja lämpötilan arvoilla, 10 g/l  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  ja 4,5 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

Tiourealiuoksessa hapettimena käytettävän ferriraudan määrä arvioitiin redox-potentiaalimittauksin, josta tuloksena kuvan 36 mukaiset kuvaajat. Liuoksen pH vakioidtiin arvoon pH 1. Ferriraudan pitoisuus 1,3 g/l nosti liuoksen redox-potentiaalin 510 mV vs. SHE tasolle. Huomattava ferriraudan määrän lisäys nosti potentiaalia vain 50 mV eikä sillä arvioitu olevan jatkossa suurta merkitystä tiourealiuoksen kylläisyyden nopeuteen. Hapettavan ferriraudan ylimäärä aiheuttaa lisäksi voimakkaampaa tioureaan

hapettumista, jolloin sen käyttäminen yli tarpeen on turhaa. Toisin kuin kuparisulfaattilla tai hypokloriitilla, ferrirauta osoittautui redox-potentiaalin kannalta stabiiliksi hapestimeksi, jolloin redox-potentiaalin ylläpito on helpompaa myös kapealla potentiaali välillä.

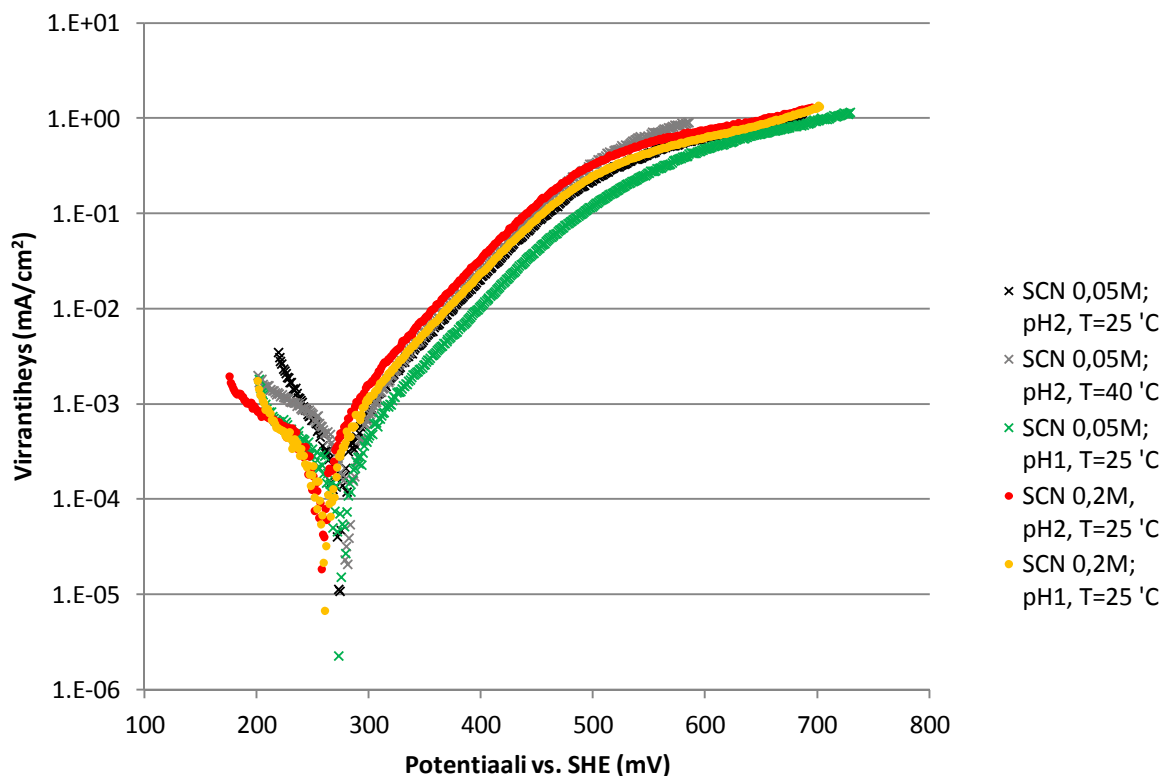


Kuva 36. Ferrisulfaatin vaikutus tiourealiuoksen redox-potentiaaliin, 10 g/l  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , pH=1,0 ja  $T=25^\circ\text{C}$ .

Tiosyanaattiliuoksen polarisaatiokokeissa vaihdeltiin lämpötilaa 25 ja  $40^\circ\text{C}$ :n ja pH-arvo oli 1 tai 2. Tiosyanaattikonsentraatio oli joko 50 tai 200 mM. Kullan liukenemisen kinetiikkaa kiihdyttävän tiourealisäyksen konsentraatio oli vakio, 0,4 g/l. Kuvasta 37 ilmenee, että polarisaatiokäyrä on hyvin identtinen käytetystä parametrasta riippumatta ja haluttu virrantiheys saavutetaan 550-650 mV vs. SHE –potentiaalissa. Korroosiopotentiaali oli liuksilla välillä 250-300 mV vs. SHE.

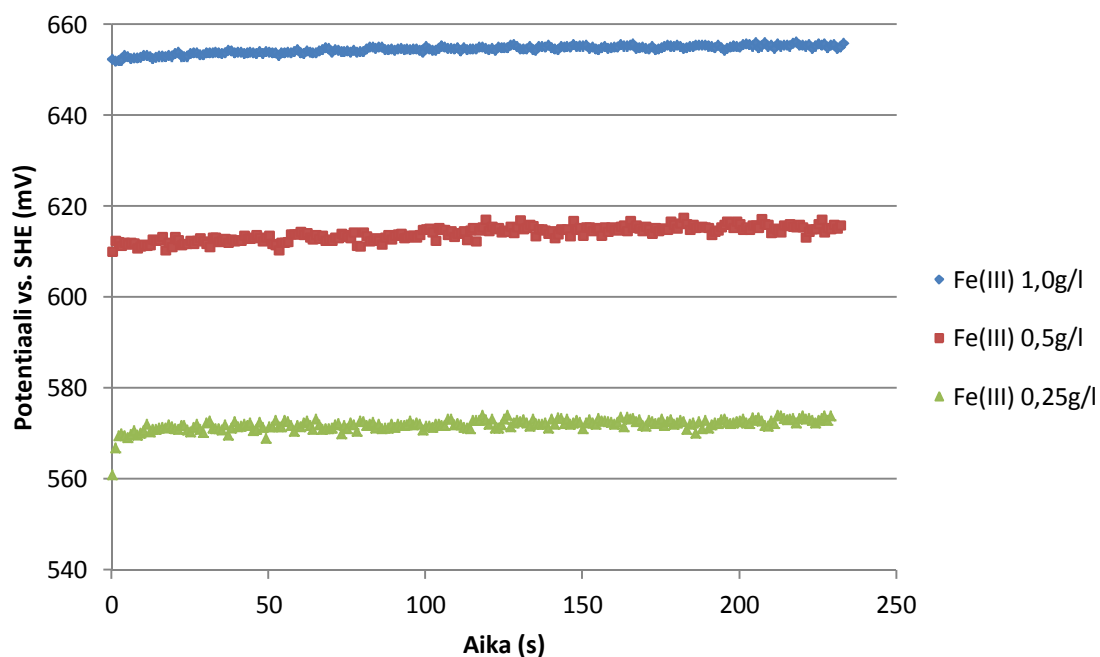
Teoreettisesti kultakompleksi syntyy 450-700 mV vs. SHE potentiaalissa ja alle 50 mM tiosyanaatin konsentraatioilla potentiaali tulisi olla 600-700 vs. SHE. Koska polarisaatiokuvaajat ilmensivät riippumattomuutta käytetyistä parametreista, lämpöenergian käyttö, kompleksireagenssin konsentraatio sekä happolisäykset pidettiin jatkokokeissa minimissä. Tiosyanaattiliuokset tehtiin myöhemmissä kokeissa 50 mM pitoisuuteen, pH

säädettiin arvoon 2 ja lämpötila oli 25 °C. Alempi prosessilämpötila myös tiosyanaatin hapettumista.



Kuva 37. Tiosyanaattiliuoksen polarisaatiokuvaajat valituilla tiiosyanaatin pitoisuuksilla sekä pH:n ja lämpötilan arvoilla, 0,4 g/l  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

Tiosyanaattiliuoksessa käytettiin tiourealiuoksen tavoin hapettimena ferrirautaa. Kuvassa 38 on esitettyä redox-potentiaalimittauksissa käytettyjen hapetinmäärien aikaan saamat potentiaalit. Tavoiteltaessa yli 600 mV vs. SHE redox-potentiaalia tarvitaan tiiosyanaattiliuotukseen kuvaa 38 tulkiten vähintään 0,5 g/l ferrirautapitoisuus. Lisättäessä ferriraudan pitoisuutta edelleen 1,0 g/l pitoisuuteen voidaan liuoksen redox-potentiaalia nostaa noin 40 mV. Myöhemmissä kokeissa käytettiin tiiosyanaattiliuotuksessa ferriraudan konsentraatiota 1,0 g/l, koska sen tiiosyanaattia hapettava vaikutus on hyvin pieni.



Kuva 38. Ferrisulfaatin vaikutus tiosyanaattiliuoksen redox-potentiaaliin, 16,2 g/l  $\text{SCN}^-$ , 0,4 g/l  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , pH=2,0 ja  $T=25^\circ\text{C}$ .

Kvartsikidemikrovaaja'alla tehtyjen painohäviömittausten avulla pyrittiin määrittämään kullan liukenemisnopeus liuoksessa, jossa liuotettavana oli ainoastaan kultaa. Itse koe-tapahtuma oli hyvin lyhyt, sillä mikrokidevaaja'an kultapinnoite oli erittäin ohut. Kullan täydellinen liukeneminen kesti liuostyypistä riippuen 1,5-10 minuuttia. Kuvissa 39-41 voidaan nähdä painohäviö ajan funktiona. Kuvaaja on kokonaisuudessaan lähes lineaarinen kullan liuetessa. Myöhemmässä kuvaajan vaiheessa painohäviö on hitaampaa ja loppuu kokonaan, mikä johtuu kultapinnan täydellisestä hapettumisesta ja siirtymisestä liuokseen. Taulukossa 12 nähdään kullan liukenemisnopeudet tiourea-, tiosyanaatti- sekä kloridiliuoksissa. Vertailun yksinkertaistamiseksi liukenemisnopeus on ilmoitettu samassa muodossa kuin polarisaatiokokeissa kaavan (20) avulla määritetty nopeus.

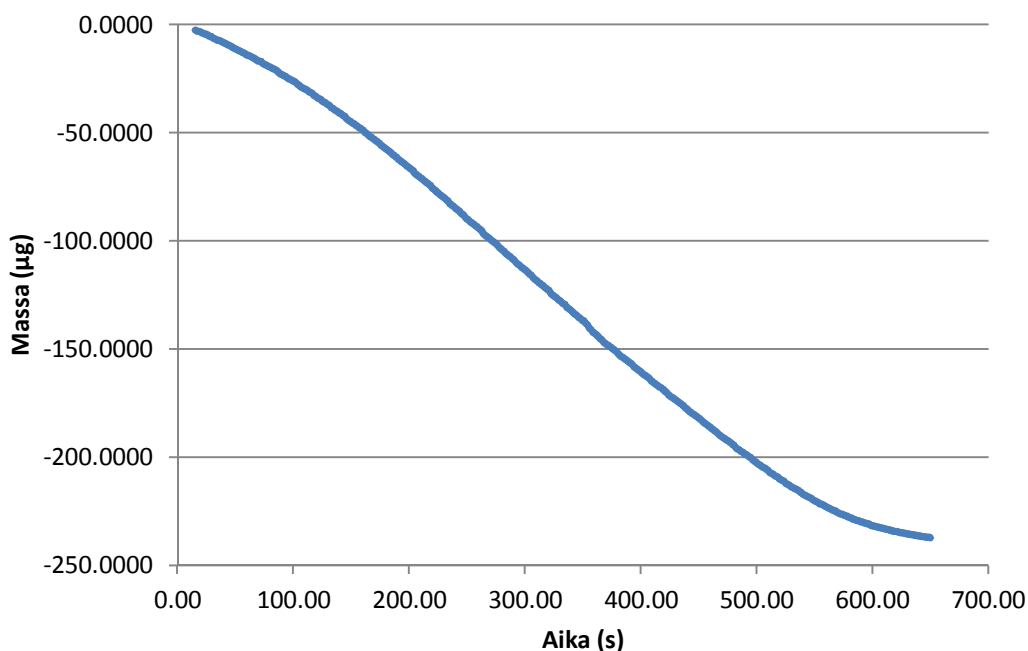
Kulta liukeni tiourealiuokseen selkeästi tavoiteltua hitaammin. Tiosyanaatin ja varsinkin kloridi-hypokloriittivaihtoehdon suhteen liuotuksen kinetiikan havaittiin olevan hyvällä tasolla. Tiosyanaatilla kullan liukenemisnopeus oli noin 1,4-kertainen ja kloridiliuoksella yli kolminkertainen perinteiseen syanidiliuotukseen verrattuna. Taulukossa 9 mainitaan myös kunkin liuoksen redox-potentiaali. Tiourea- ja tiosyanaattiliuoksissa potentiaali pysyi kokeen alusta loppuun samalla tasolla. Kloridiliuoksessa hapettimena käytetyn hypokloriitin aktiivisuudesta johtuen liuoksen redox-potentiaali oli 1,5 minuut-

tin kokeen aikana hyvin epästabiili. Potentiaaliksi mitattiin kokeen aloitushetkellä noin 1 V ja se oli lähes koko kokeen ajan laskeva. Myöhempiä pidempikestoisia kokeita varten arvioitiin, että erityisesti hypokloriittia tulisi lisätä jatkuvasti riittävän redox-potentiaalin ylläpitämiseksi kloridiliuoksessa.

Taulukko 12. Kullan liukenemisnopeudet valituilla liuoksilla.

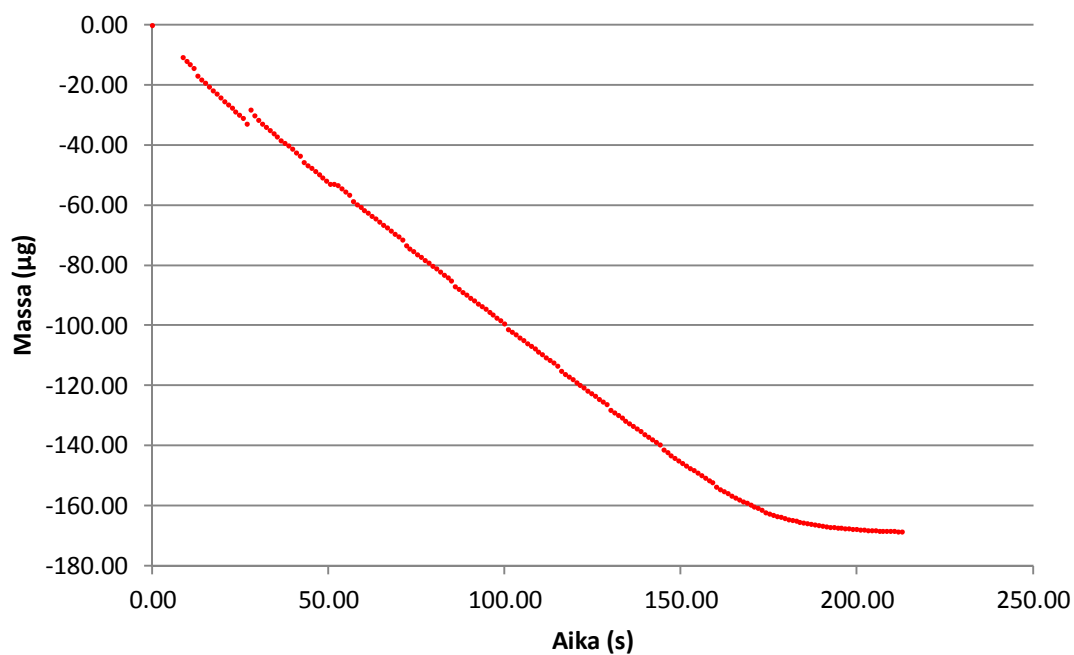
Tutkittu liuos	Liukenemisnopeus (mg/cm <sup>2</sup> h)	Virhe, P=95% (±mg/cm <sup>2</sup> h)	Liuoksen redox-potentiaali mV vs. SHE
Tiourea	1,66	±0,08	450±15
Tiosyanaatti	3,40	±0,04	620±10
Kloridi-hypokloriitti	8,60	±0,23	900±100

Alustavissa kokeissa liuoksessa oli ainoana kiinteänä metallina kultaa ja liuenneena vain liuoksiin vaadittavat reagenssit. Kullan liukenemisnopeus tiourealiuokseen oli tyydyttävällä tasolla. Tiosyanaatti- ja kloridiliuokseen kulta liukeni lupaavalla nopeudella, joten varsinaiset reaktorikokeet voitiin tehdä kaikilla kolmella vaihtoehdolla.

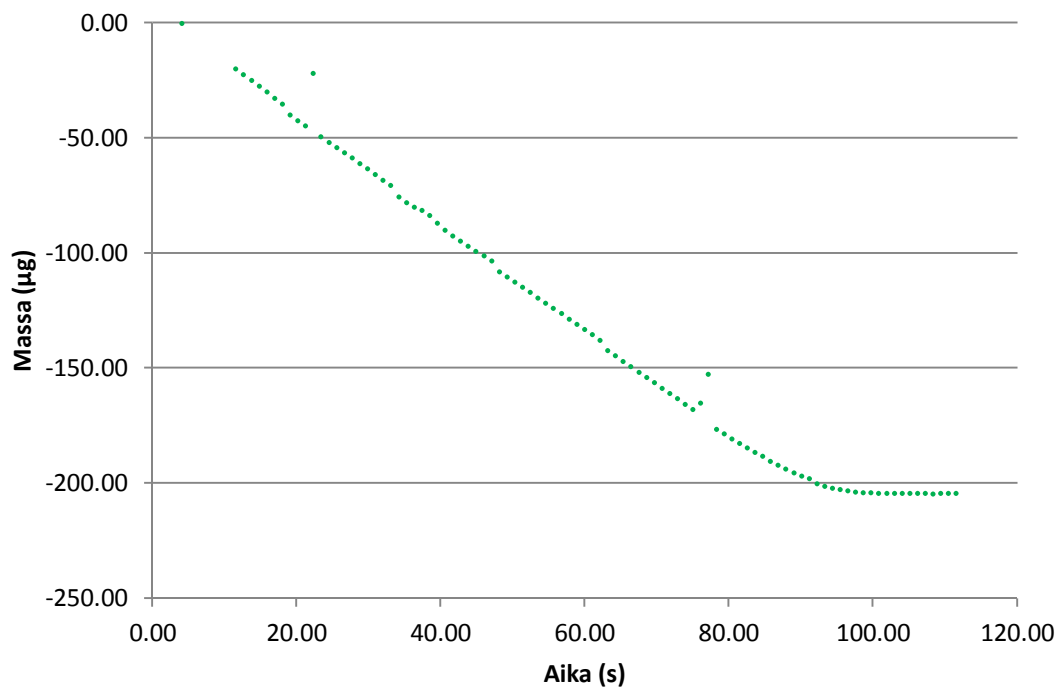


Kuva 39. Kullan liukeneminen tiourealiuokseen, 10 g/l CS(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 2,2 g/l Fe<sup>3+</sup>, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, pH=1,0 ja T=25 °C.





Kuva 40. Kullan liukeneminen tiosyanaattiliuokseen, 16,2 g/l  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , 0,4 g/l  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ , pH=2,0 ja  $T=25^\circ\text{C}$ .



Kuva 41. Kullan liukeneminen kloridi-hypokloriittiliuokseen, 200 g/l NaCl, 3,5 g/l  $\text{OCl}^-$ , pH=3,0 ja  $T=25^\circ\text{C}$ .

## 6.2 Reaktorikokeet

Kullan liuotuksen reaktorikokeet suoritettiin kolmella liuosvaihtoehdolla ja taulukon 13 parametreilla. Sähkökemiallisissa kokeissa lämpötilan ei havaittu parantavan kullan liukenemisen edellytyksiä. Näin ollen kaikissa reaktorikokeissa käytettiin liuoslämpötilaa 25 °C. Kuusi tuntia kestäneiden reaktorikokeiden aikana lämpötila vaihteli hieman johtuen lämmitysvastuksen epäsäännöllisestä toiminnasta, mutta sen vaikutus liuoksessa tapahtuviin reaktioihin katsottiin mitättömäksi. Liuosten pH-arvoa säädettiin hapolla automaattisen titraattorin avulla, jolloin pH saatiin pidettyä halutussa arvossa suhteellisen vaivattomasti.

Redox-potentiaalin stabiloiminen kullekin liuokselle indikoidulle tasolle onnistui hyvin esirikasteella tehdyissä reaktorikokeissa. Tiourealiuotuksen aikana redox-potentiaali oli nousujohteinen ollen molemmalla esirikastetyypillä liuotuskokeen alussa 405-410 mV ja lopussa 530-550 mV vs. SHE. Redox-potentiaalin nousu johtui todennäköisesti paitsi ferriraudan lisäyksestä, myös kiintoaineesta liuenneen raudan hapettumisesta.

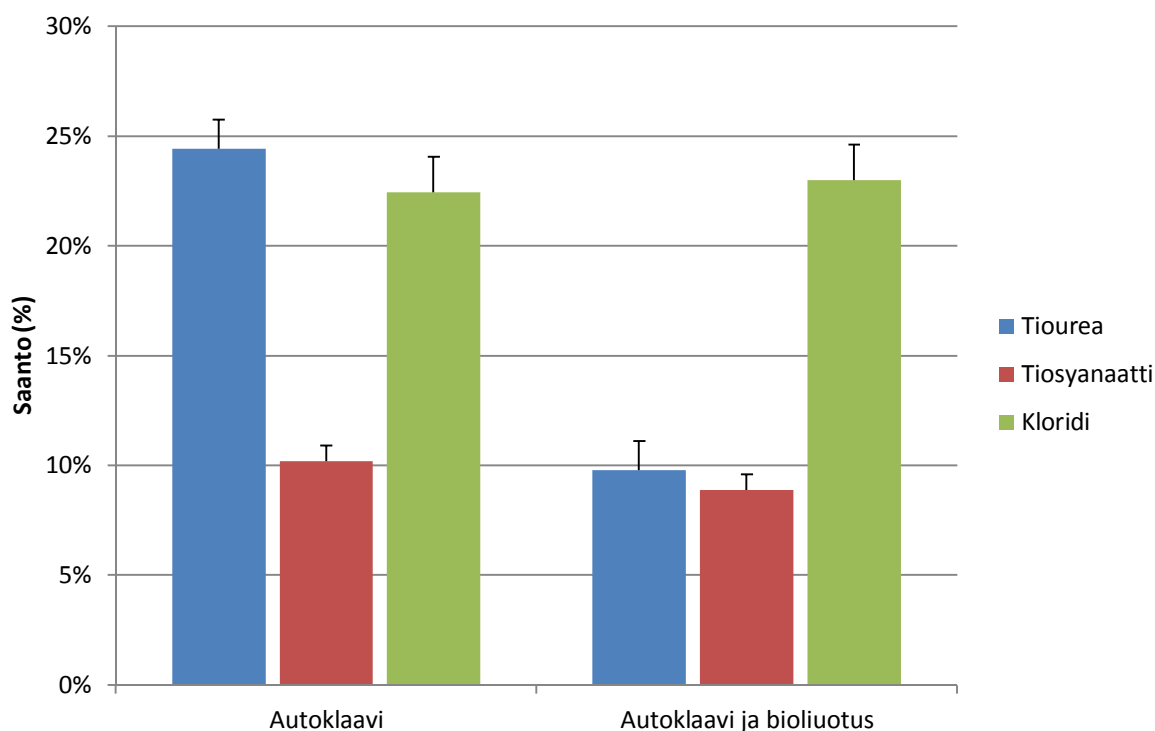
Taulukko 13. Reaktorikokeissa tutkittujen liuosten parametrit.

Liuos	Pitoisuudet g/l	pH	Lämpötila °C
Tiourea		1,0	25±2
<i>Tiourea</i>	10		
<i>Natriumsulfiitti</i>	4,5		
<i>Rauta (III)</i>	2,2		
Tiosyanaatti		2,0	25±2
<i>Na-tiosyanaatti</i>	16,2		
<i>Tiourea</i>	0,4		
<i>Rauta (III)</i>	1,0		
Kloridi-hypokloriitti		3,0	25±2
<i>Natriumkloridi</i>	200		
<i>Na-hypokloriitti</i>	3,5		

Piirilevymurskeen liuottaminen muodostui haasteelliseksi kiintoaineen todennäköisesti korkean metallipitoisuuden vuoksi. Kullan liuotukseen vaadittavan redox-potentiaalin saavuttaminen vaati useita ylimääräisiä hapettimen lisäyksiä kokeiden alkuvaiheessa, sillä matalammissa potentiaaleissa hapettuvat metallit liukenivat mahdollisesti ensisijaisesti kokeen alussa. Hapettimen suuri kulutus saattoi näin ollen johtua voimakkaasta

kiintoaineen hapettumisreaktiosta, jolloin liuosten redox-potentiaalit jäivät hyvin alhaisiksi. Tämä ilmiö todettiin erityisesti murskeella jota ei oltu esihapotettu. Kokeen ensimmäisen tunnin aikana tiourealiuoksen redox-potentiaali oli 300-430 mV, tiosyanaattiliuoksen 530-560 mV ja kloridiliuoksen 530-600 mV vs. SHE. Todennäköisesti piirilevymurskeen materiaali oli liuoksen emäksisyyttä nostavaa, sillä myös pH-arvon säätöön kului huomattavia määriä happoa.

Jokaisessa kokeessa otettiin liuksesta näyte ennalta määrätyillä ajan hetkillä liuenneen kullan määrittystä varten. Liuoksista mitattujen kultapitoisuuksien määrät poikkesivat huomattavasti massataseeseen perustuvaan laskennan pitoisuuksista, jotka on esitetty esirikastemateriaalille liitteessä 2 ja 3 sekä piirilevymurskeelle liitteissä 4 ja 5. Reaktorikokeissa ja loppusuodatuksessa arvioitiin materiaalihävikin olevan esirikasteella 15 g ja piirilevymurskeella 10 g. Virhe määritettiin sivulla 58 mainitulla kaavalla (17).



Kuva 42. Kullan saanto esirikasteesta.

Autoklaavikäsitellyssä arsenopyriittimalmin rikasteessa oli laboratorioanalyysien mukaan kultaa 800 ppm. Kullan saannot jäivät verrattain alhaisiksi kaikilla liuosvaihtoeh-

doilla ja jokaisella tutkitulla materiaalilla. Kuvassa 42 on esitettynä esirikasteesta saadun kullan määrät. Tiourealla kullan saanto oli autoklaavissa käsitellyllä esirikasteella 24 % ja autoklaavin lisäksi bioliuotuksella esikäsitellyllä materiaalilla 10 %. Tiosyanaattiliuoksella kullan saanto jäi molemmilla esirikasteilla noin kymmenesosaan saatavilla olevan kullan määrästä. Myös kloridiliuotus uutti kultaa molemmilla esirikasteilla 22-23 % kullasta.

Elektroniikkajätteen kultapitoisuudet olivat 2900 ppm flotaatio- sekä happokäsitellyssä ja 1700 ppm pelkässä flotaatiokäsitellyssä materiaalissa. Piirilevymurskeella kullan saanto oli esirikasteella tehtyjen liuotustulosten mukaisesti heikko kaikilla liuosvaihtoehtoilla (kuva 43). Lisäksi tiourealla liuotetun, flotaatiokäsitellyn piirilevymateriaalin analysoinnissa voi olettaa tapahtuneen mahdollisesti heterogeenisestä materiaalista aiheutunutta analyysituloksen virhettä, sillä sen mukaan kullan määrä olisi kaksinkertaistunut liuotuksessa. Tiourealiuotuksessa saanto oli esihapotettua materiaalia käsitellessä 15,8 %.

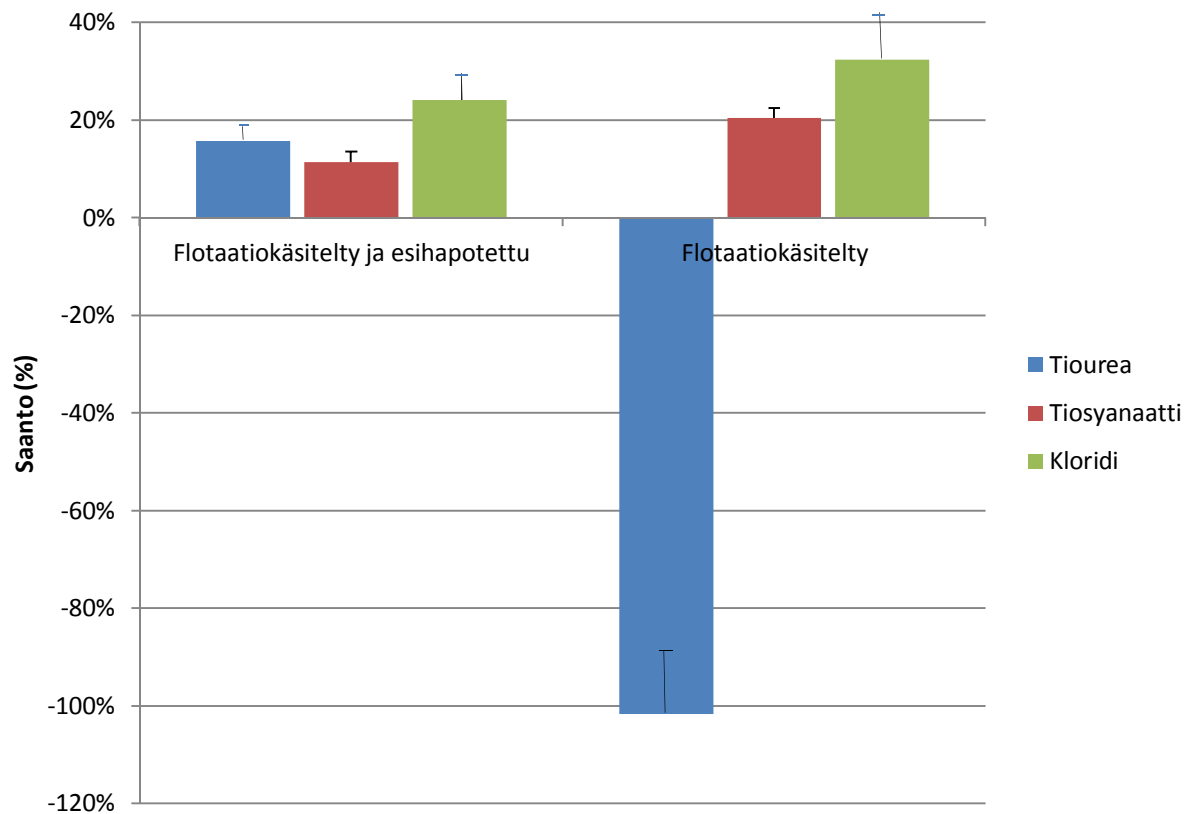
Tiosyanaattiliuotuksessa kultaa uutettiin 11,5 % esihapotetun materiaalin ja 20,5 % flotaatiokäsitellyn materiaalin koko kultamäärästä, kun taas kloridiliuotuksella vastaavat saannot olivat jonkin verran korkeammat 24,2 % ja 32,4 %. Kullan saannot esihapotetusta piirilevymurskeesta ovat suhteellisesti pienemmät, vaikka itse liuotetun kullan massa oli suurempi (liite 4). Tämä johtuu lähes kaksinkertaisesta kullan määrästä esihapotetussa materiaalissa verrattuna ainoastaan flotaatiokäsitelyyn materiaaliin.

Kaikki kokeessa käytetyt liuokset uuttivat autoklaavikäsitelystä rikasteesta kullan ohella myös sivumineraalia, jossa oli alumiinia ja arsenopyriittimalmin sisältämiä komponentteja kuten rautaa, arseenia ja rikkiä (liite 2). Myös bioliuotetulla materiaalilla havaittiin sama ilmiö (liite 3).

Piirilevymurskeen liuotuskokeissa saatiin luonnollisesti esirikasteen käsittelystä merkittävästi poikkeavia tuloksia, sillä materiaali on hyvin erityyppinen. Kullan saantosuhteet jäivät edelleen mataliksi, mutta erityisesti elektroniikkajätteen sisältämät kupari ja nikkeli liukenivat molemmissa koesarjoissa erittäin tehokkaasti. Kloridiliuoksessa kuparin ja nikkelin saannot olivat esihapotetulla materiaalilla 97 % ja 96 % (liite 4) ja flotaatiokäsitellyllä materiaalilla 99 % ja 96 % (liite 5).

Tiourea- ja tiosyanaattiliuokset uuttivat kullan ohella esihapotetusta materiaalista kuparia, rautaa ja nikkeliä (liite 4). Flotaatiokäsitelystä materiaalista liukenivat suhteellisesti eniten nikkeli, alumiini ja rautaa (liite 5). Vastaavia ongelmia redox-potentiaalin oikean tason saavuttamisessa kuin kloridiliuotuksessa havaittiin myös tiourealla ja tio-

syanaatilla. Piirilevymurskeesta oli tuloksissa ilmoitettujen metallien lisäksi myös pieniä määriä elektroniikan komponenteissa esiintyviä lyijyä (0,5-0,8 mg/g) ja hopeaa (0,1 mg/g).



Kuva 43. Kullan saanto piirilevymurskeesta.

## 7 TUTKIMUSTULOSTEN TARKASTELU

Alustavilla sähkökemiallisilla laboratoriokokeilla saatiin lupaavia tuloksia kullan liuotukseen syanidille vaihtoehtoisilla liuoksilla. Polarisaatiokokeet osoittivat työssä tutkituilla liuoksilla, että redox-potentiaalilla on alue, jossa kulta liukenee voimakkaimmin. Liuosten redox-potentiaalien nostoon käytettävien hapettimien määrät mitoitettiin riittäviksi sille potentiaalialueelle, jolloin polarisaatiokokeiden perusteella kulta liukenesi voimakkaimmin. Alustavissa laboratoriokokeissa havaittiin lähdekirjallisuudesta [Puvvada & Murty 2000] poiketen jo pienemmän määrän hapetinta riittävän halutun redox-potentiaalin saavuttamiseen. Erityisesti kloridiliuoksen hypokloriittia tarvittiin vain 3,5 g/l hypokloriittia redox-potentiaalin nostamiseksi välille 1100-1200 mV vs. SHE.

Tämän työn teoriaosuudessa käsiteltiin myös tiourealle ja tiosyanaatille sopivia ferriraudan pitoisuuksia sekä tiosulfaatin kuparisulfaatin optimaalisia lisäysmääriä. Tioureaan lisätyn hapettimen määrä oli oletetun mukainen myös tähän työhön liittyneissä laboratoriokokeissa. Tiosyanaattiliuokseen tarvittiin ainoastaan 1 g/l ferrirautaa, mikä nosti redox-potentiaalia riittävästi.

Tiosulfaatilla tehdyissä alustavissa sähkökemiallisissa kokeissa havaittiin tiosulfaatin ja ammoniakkin pitoisuuksien vaikuttavan yhdessä kuparisulfaatin kanssa liuoksen redox-potentiaaliin. Kun tiosulfaatin määrä nostettiin 1 M pitoisuuteen ja ammoniakkia annostettiin tutkimuksissa käytetyn vaihteluvälin alarajalle 1 M pitoisuuteen, redox-potentiaali laski kuparisulfaatin lisäyksistä. Syynä tähän on todennäköisesti eri kompleksin muodostuminen ja sitä kautta kupari (II) -ionin katalyyttisen toiminnan heikentyminen, minkä Breuer & Jeffrey [2003] mainitsevat. Kun tiosulfaatin polarisaatiomittausten perusteella arvioitu kullan liuotusnopeus jäi halutusta syanidin vastaavasta arvosta, jätettiin se pois reaktorissa tehtävistä kokeista.

Kvartsikidemikrova'alla tehtyjen kokeiden perusteella tiourea-, tiosyanaatti- ja kloridiliuos syövyttivät kultaa riittävällä nopeudella syanidiliuotuksen 2,5 mg/cm<sup>2</sup>h verrattaessa. Tiourea liuotti kultaa 1,66 mg/cm<sup>2</sup>h, tiosyanaatti 3,40 mg/cm<sup>2</sup>h ja kloridihypokloriitti jopa 8,60 mg/cm<sup>2</sup>h. Liuoksessa ei kuitenkaan ollut häiritseviä tekijöitä vaan siihen lisättiin ainoastaan kultapinnoitettu mikrokide. Reaktorikokeiden anti puolestaan poikkesi oleellisesti alustavien laboratoriokokeiden lupaavista tuloksista.

Esirikasteen bioliuotuksella tavoiteltiin täydellisempää pyriittimatriisin hajottamista autoklaavikäsittelyyn verrattuna. Bioliuotuksessa pH laski kokeen alkuarvosta 2,0 arvoon pH 1,3. Rikkiä hapettavat bakteerit menestyivät ja rikastushiekan pelkistyneet rikkiyhdisteet hapettuivat rikkihapoksi. Bioliuotusvaiheen jälkeisessä loppusakassa havaittiin siihen jääneen huomattavia määriä sulfideja. Syynä saattaa olla, että bakteerit lokalisoutuivat hapettamaan muita rikkiyhdisteitä. Vaihtoehtoisesti liuotuksen aikana hapettuneet rikkiyhdisteet mahdollisesti pelkistyivät uudelleen. Bioliuotuksella ei pystytty vähentämään sulfidipitoisuutta lähtömateriaalissa. Reaktorikokeiden saanto enemminkin heikkeni, mikä voi olla seurausta sulfidien pelkistymisestä ja kullan liuotuksen fyysisestä estymisestä.

Reaktorikokeissa tioureaan saannot olivat autoklaavissa käsitellylle esirikasteelle 24 % ja autoklaavin lisäksi bioliuotuksella käsitellylle 10 %. Liitteessä 1 esitetyissä tutkimuksissa kullan saannot tiourealiuotuksessa ovat tämän työn mukaisesti melko alhaisia. Sulfidipitoisesta malmista lähes vastaavalla tioureaan pitoisuudellakin saanto oli Aylmoren [2012] mukaan vain 27,6 %. Lähteessä tosin ei kuvailla mitenkään lähtömateriaalille tehtyjä esikäsittelyjä. Oksidi- ja kvartsimalmeissa saanto oli olennaisesti korkeampi, kuten Ubaldinin et al. [1998] sekä Örgül & Atalayn [2002] tulokset liitteessä 1. Reaktorikokeiden heikko saanto saattaa johtua ensisijaisesti tioureaan hapettumisesta ja siitä johtuvasta kullan takaisinsaostumisesta, johon myös Gönen [2003] viittaa. Lisäksi bioliuotuksessa arvioitiin tapahtuneen elementäärisen rikin saostumista, joka muodosti fyysisen esteen kullan liuoskontaktille.

Tiosyanaatille saavutettiin esirikastetta reaktorikokeissa käsiteltäessä 9-10 % saannot. Kullan liuotuksesta sulfidimalmista tiosyanaattiliuotuksella on maininta liitteessä 1. Tulos on kyseisessä Aylmoren [2012] viittaamassa tutkimuksessa ollut 49,5 %, mikä on merkittävästi suurempi kuin tämän työn tutkimuksissa havaittu. Aylmoren [2012] julkaisemassa tuloksessa ei ole liuoksen tiosyanaatti- ja ferrisulfaattikonsentraation sekä pH-arvon lisäksi mainintaa suoritetuista esikäsittelyistä tai muista liuotuksen aikaisista parametreista, joten saannoissa esiintyvää suurta eroa on vaikea selittää. Sekä tiourea- että tiosyanaattiliuoksissa oli riittävä määrä ligandeja muodostamaan kompleksin koko lähtömateriaalin kultamäärän kanssa, vaikka tioureaa kuluukin kaksinkertainen ja tiosyanaattia kaksin- tai nelinkertainen ainemäärä kullan kompleksoimiseen.

Kloridiprosessissa saannoksi jäi reaktorikokeissa kullan osalta 23 %, mikä on kovin alhainen esimerkiksi Puvvadan & Murtyin [2000] autoklaavikäsittelyllä pyriittimalmilla saamaan tulokseen 90,0 %. Puvvadan & Murtyin [2000] tutkimuksessa käytettiin matalampaa kiinteä-liuos -suhdetta 1:4 ja huomattavasti korkeampaa hypokloriittipitoisuut-

ta kuin tässä työssä. Tässä työssä havaittu heikko saanto saattaa johtua liuenneen kullan takaisinsaostumisesta sulfidin pinnalle, josta Bou et al. [1998] mainitsevat tutkimuksessaan. Takaisinsaostumisen nopeus on aineensiiirrosta riippuvainen ja verrannollinen liuoksen sekoitusnopeuteen [Bou et al. 1998].

Tiourealiuotus onnistui heikosti piirilevymurskeelle. Flotaatiokäsittelystä ja esihapotusta materiaalista saatiin kultaa liuotettua 16 %. Esimerkiksi Li et al. [2012e] saivat matkapuhelinten piirilevyjä liuottaessaan 90 % saannon kullalle. Lin et al. [2012e] tutkimuksessa havaitut optimaaliset reagenssipitoisuudet olivat tiourealle 24 g/l ja ferriraudalle 0,6%, mitkä ovat melko korkeat ottaen huomioon yleiset reagenssitaset. Tuncuk et al. [2012] puolestaan listaavat mm. yhden tutkimuksen, jossa käytettiin tioureaa sekä ferrirautaa. Kullan saannoksi tuossa tutkimuksessa ilmoitetaan 69,36 %, kun samanaikaisesti hopean ja kuparin saannot ovat täydelliset. Liuotuksessa käytettyjä parametreja Tuncuk et al. [2012] eivät ilmoita.

Piirilevymurskeen kloridiliuotuksessa saannoiksi muodostuivat 24 % flotaatiokäsittelylle ja esihapotetulle materiaalille sekä 32 % ainoastaan flotaatiokäsittelyn saaneelle materiaalille. Kuparin ja kullan liukenemista kloridiliuokseen tutkineet Kim et al. [2011] havaitsivat kuparin liukenevan ensisijaisesti ja voimakkaasti kullan pysyessä liukenevottomassa muodossa. Kupari muodostaa liukoisen kompleksin alhaisemmissa redox-potentiaaleissa, jolloin kyseiset tutkijat suorittivat materiaalille kaksivaiheisen liuotuksen: ensimmäisessä vaiheessa redox-potentiaali pidettiin alle tason 350 mV vs. SCE kalomelielektrodi ja toisessa se nostettiin yli 1100 mV vs. SCE. Tällöin kupari ja kulta saatiin selektiivisesti liuotettua [Kim et al. 2011]. Tämän työn reaktoriliuotuksissa koettiin vaikeuksia saada redox-potentiaali nousemaan kultaa liuottavalle tasolle. Todennäköisesti erityisesti suuri määrä kuparia kulutti huomattavia määriä hapetinta, jolloin kullan liukeneminen estyi varsinkin kokeiden alkuvaiheessa.

Piirilevymurskeen saannot jäivät mataliksi sekä flotaatiokäsittelylle materiaalille että murskeelle, jolle lisäksi suoritettiin esihapotus. Metallianalyyseissä ilmeni myös yksi saantoa vääristävä tulos, jossa tiourealiuotuksen jälkeen kullan määrän ilmoitettiin kasvaneen. Muut tulokset kullan analyysien suhteen vaikuttivat loogisilta, joskin saannot olivat hyvin alhaiset.

Alustavissa laboratoriokokeissa saatujen ja reaktorissa tehtyjen liuotuskokeiden välillä oli tuloksellisesti huomattava ero. Reaktorikokeissa kullan saannot olivat kaikilla liuostyypeillä ja lähtömateriaaleilla heikot. Liuotuksen aikaiset parametrit olivat teoreettisesti sekä alustavissa laboratoriokokeissa havaittu muodostavan kultaa hapettavan liu-



osympäristön. Syynä huonoon tulokseen saattavat olla materiaalissa olevat muut metallit sekä yhdisteet, jotka estävät tai hidastavat oleellisesti kullan liukenemista. Piirilevymurskeen liuotuksessa havaittiin lisäksi kokeiden alkuvaiheessa, että liuosten redox-potentiaalit eivät nousseet kullan hapettumiselle otolliselle alueelle. Kullan liukeneminen tapahtui todennäköisesti näin ollen vasta kokeiden loppupuolella, jolloin redox-potentiaali saatiin nostettua halutulle tasolle.

Tämän tutkimuksen heikot tulokset kullan saannon suhteen saattavat johtua myös lähtömateriaaleille soveltumattomista liuosparametreista. Jatkotutkimuksissa olisikin syytä paneutua valikoivasti vain yhteen liuostyyppiin kerralla, jolloin laajempi parametrien tutkiminen on linjassa työhön käytettävän ajan suhteen. Näin syanidin korvaavista liuosvaihtoehtoista ja niiden soveltuvuudesta kullan liuotukseen saataisiin todennäköisesti enemmän yksityiskohtaista tietoa.

## 8 YHTEENVETO

Kulta on yksi historian tärkeimmistä ja halutuimmista metalleista ja sen asema turvalisena sijoituksena epävakaisissa taloustilanteissa on kiistämätön. Tuotannollisesta näkökulmasta katsottuna kulta ja sen jalostaminen ovat kiinnostavassa vaiheessa. Ympäristönsuojelulliset kysymykset vievät tutkimuskenttää aktiivisesti ihmisille ja ympäristölle myönteisempään suuntaan. Syanidin käyttöä pyritään rajoittamaan etsimällä vaihtoehtoja kullan liuotusprosessiin. Toisaalta yhä lisääntyvä kultaa sisältävän jätteen määrä on saanut aikaan kullan sekundäärisiä lähteitä hyödyntävää teollisuutta, jossa arvokkaat metallit ja muut yhtä tärkeät raaka-aineet saadaan uudelleen kiertoon.

Syanidille on olemassa useita potentiaalisia korvaajia käytettäväksi hydrometallurgisissa liuotusprosesseissa. Tässä työssä syanidin vaihtoehtona tutkittiin tarkemmin ammoniumtiosulfaattia, halideja, tioureaa sekä tiosyanaattia, jotka kaikki kuuluvat tutkituimpien vaihtoehtoisten prosessien joukkoon. Oleellimmat prosessiparametrit ovat liuoksen lämpötila, pH-arvo sekä redox-potentiaali. Lisäksi työn kirjallisessa osuudessa tutkittiin biologisten vaihtoehtojen liittämistä hydrometallurgiseen prosessiin. Biologisilla menetelmillä on perusteltu paikkansa erityisesti kullan varsinaista liuotusta edeltävissä mineraalirakennetta rikkovissa prosesseissa sekä toisaalta kullan talteenotto-vaiheessa.

Tutkimukseen sisältyi laboratoriossa suoritettavia alustavia sähkökemiallisia kokeita sekä tutkimukseen valittujen kultaa sisältävien lähtömateriaalien, autoklaavikäsitellyn esirikasteen sekä flotaatiokäsitellyn piirilevymurskeen liuotus reaktorissa. Sähkökemiallisissa kokeissa havaittiin kullan liukenemisen ammoniumtiosulfaattiin olevan hitaampi kuin syanidiliuotus yleisesti, joten se suljettiin pois jatkotutkimuksista. Kloridihypokloriitti-, tiourea- sekä tiosyanaattiliuokset liuottivat puolestaan kultaa riittävällä nopeudella. Reaktoriliuotuksessa kullan liukenemisen todettiin olevan sähkökemiallisista kokeista poiketen heikkoa. Kullan saannot jäivät sekä esirikasteella että piirilevymurskeella selvästi alle 30 %. Toisaalta piirilevymurskeen sisältämistä muista metalleista esimerkiksi kupari ja nikkeli liukenivat kloridiliuokseen erinomaisesti saannon ollessa 96-99 %. Kullan heikon saannon voidaan otaksua johtuneen muiden metallien kilpailevasta liuotuksesta, mikä toimii piirilevymursketta liuotettaessa todennäköisenä häiritseväenä tekijänä.

Vertailevia tutkimuksia katsottaessa voidaan päätellä syanidin korvaavien vaihtoehtojen kuluttavan prosessiin kuuluvia reagensseja huomattavasti enemmän, mikä tekee

kullan talteenotosta kallista. Tulokset kullan saannoista ovat lisäksi melko ristiriitaisia ja monet niistä ainoastaan laboratorio-olosuhteissa saavutettuja. Häiritsevien tekijöiden osuutta kullan liuotuksen onnistumiseen ei voida myöskään väheksyä.

Tämän työn tuloksien nojalla ei yhtäkään käsitellyistä korvaavista liuosvaihtoehtoista voi suositella teolliseen prosessiin. Voidaan kuitenkin todeta, että tarvitaan yksityiskohtaisempaa tutkimustietoa kunkin liuoksen toimivuudesta kullan liuottamisessa arsenopyriittimalmista sekä piirilevymurskeesta. Tämän tutkimuksen tuloksia voidaan hyvin käyttää kehitettäessä menetelmiä liuosparametrien määrittämiseen sekä liuosten keskinäiseen vertailuun. Syanidiliuotusta on tutkittu vuosikymmeniä erittäin laajasti ja siitä on myös huomattavasti käytännön kokemusta hydrometallurgisissa prosesseissa. Syanidin korvaaminen tulee todennäköisesti jossakin vaiheessa ajankohtaiseksi, joten tämän työn kaltaisia tutkimuksia tarvitaan tuottamaan tietoa ympäristölle paremmin soveltuvien kullan liuotusprosessien kehittämisessä.

## LÄHTEET

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F. & Ubaldini, S. (1995). Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 39, 265-276.
- Acar, S. (2012). Roasting, Pressure Oxidation and Biooxidation At Newmont Mining Corporation. *Gold Processing Short Course. 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists, COM*, Niagara Falls, Canada. 42 s.
- Aromaa, J. (1987). Sähkökemiallisten mittausten menetelmien käyttö korroosiotekniikassa. Raportti TKK-V-KORR-6. TKK, Espoo. 165 s. ISBN: 951-754-288-7.
- Aromaa J. (ed.) (1990). Hydrometallurgian perusteet – teoriaa ja prosessiesimerkkejä. Raportti TKK-V-KORR-9. TKK, Espoo. 134 s. ISBN 951-22-0180-1.
- Aromaa, J. (2010). Liuotuksen periaatteet. *POHTO: Hydrometallurgia 13.-14.2010*. Oulu. 20 s.
- Arrascue, M.L., Garcia, H.M., Horna, O. & Guibal, E. (2003) Gold sorption on chitosan derivatives. *Hydrometallurgy* 71, 191-200.
- van Aswegen, P., van Niekerk, J. & Olivier, W. (2006). The BIOX™ Process for the Treatment of Refractory Gold Concentrates. Teoksessa Rawlings, D.E. & Johnson, D.B. (eds.). *Biomining*, 1-34. New York, Springer. ISBN 3-540-34909-X.
- Aylmore, M.G. (2001). Treatment of refractory gold-copper sulfide concentrate by copper ammoniacal thiosulfate leaching. *Minerals Engineering* 14, 615-637.
- Aylmore, M.G. (2012). Alternative lixiviants to cyanide. *Gold Processing Short Course, 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists, COM*. Niagara Falls, Canada. 45 s.
- Aylmore, M.G. & Muir, D.M. (2001). Thiosulfate leaching of gold – A review. *Minerals Engineering* 14, 135-174.
- Baghalha, M. (2012). The leaching kinetics of an oxide gold ore with iodide/iodine solutions. *Hydrometallurgy* 113-114, 42-50.
- Bigum, M., Brogaard, L. & Christensen, T.H. (2012). Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials* 207-208, 8-14.
- von Bonsdorff, R. (2006). The use of a quartz crystal microbalance in determining the dissolution rate of gold in cupric chloride solution. Aalto Yliopisto. Lisensiaattityö: 89+3 s.
- Bosecker, K. (1997). Bioleaching: Metal solubilisation by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 591-604.
- Bou, C., Cruells, M., Romero, M.T. & Viñals, J. (1998). Kinetics of the interaction of gold chloride solutions on arsenopyrite. *Hydrometallurgy* 48, 343-360.
- Breuer, P.L. & Jeffrey, M.I. (2002). An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. *Hydrometallurgy* 65, 145-157.

- Bulgariu, L. & Bulgariu, D. (2011). Extraction of gold (III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system. *Separation and Purification Technology* 80, 620-625.
- Buttry, D.A. & Ward, M.D. (1992). Measurement of Interfacial Processes at Electrode Surfaces with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *Chemical Reviews* 92, 1355-1379.
- Celep, O., Alp, I., Deveci, H. & Vicil, M. (2009). Characterization of refractory behaviour of complex gold/silver ore by diagnostic leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19, 707-713.
- Chen, X., Lam, K.F., Mak, S.F. & Yeung, K.L. (2011). Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents. *Journal of Hazardous Materials* 186, 902-910.
- Corti, C.W. (2002). Recovery and Refining of Gold Jewellery Scraps and Wastes. *The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology*. 20 s.
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical Recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158, 228-256.
- Das, N. (2010). Recovery of precious metals through biosorption – A review. *Hydrometallurgy* 103, 180-189.
- Deng, T. & Liao, M. (2002). Gold recovery enhancement from a refractory flotation concentrate by sequential bioleaching and thiourea leach. *Hydrometallurgy* 63, 249-255.
- Deschenes, G. (2012). Cyanidation of Gold and Silver: Basic Principles, Current and Emerging Technologies. Course Notes – Version 2011. *Gold Processing Short Course, 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists, COM*. Niagara Falls, Canada. 78 s.
- Dunne, R. (2012). Flotation Section. *Gold Processing Short Course. 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists. COM*. Niagara Falls, Canada. 36 s.
- EUROSTAT, European Commission. (2010). Impacts of Gold Extraction In the EU. Viitattu 8.8.2013.  
<[http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/pdf/IH\\_2010-001.pdf](http://ec.europa.eu/environment/waste/mining/pdf/IH_2010-001.pdf)>.
- Fairbrother, L., Shapter, J., Brugger, J., Southam, G., Pring, A. & Reith, F. (2009). Effect of the cyanide-producing bacterium *Chromobacterium violaceum* on ultraflat Au surfaces. *Chemical Geology* 265, 313-320.
- Feng, D. & van Deventer, J.S.J. (2007). The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy* 85, 193-202.
- Gomes, C.P., Almeida, M.F. & Loureiro, J.M. (2001). Gold recovery with ion exchange used resins. *Separation and Purification Technology* 24, 35-57.
- Groenewald, T. (1976). The dissolution of gold in acidic solutions of thiourea. *Hydrometallurgy* 1, 277-290.
- Gurung, M., Adhikari, B.B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leach-

- ing followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy* 133, 84-93.
- Gönen, N. (2003). Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy* 69, 169-176.
- Haddadin, J., Dagot, C. & Fick, M. (1995). Models of bacterial leaching. *Enzyme and Microbial Technology* 17, 290-305.
- Harvey, T.J., Van Der Merwe, W. & Afevu, K. (2002). The application of the GeoBiotics GEOCOAT® biooxidation technology for the treatment of sphalerite at Kumba resources' Rosh Pinah mine. *Minerals Engineering* 15, 823-829.
- Hilson, G. & Monhemius A.J. (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry. *Journal of Cleaner Production* 14, 1158-1167.
- Iglesias, N. & Carranza, F. (1995). Treatment of a gold bearing arsenopyrite concentrate by ferric sulphate leaching. *Minerals Engineering* 9, 317-330.
- Jeffrey, M.I., Hewitt, D.M., Dai, X. & Brunt, S.D. (2010). Ion exchange adsorption and elution for recovering gold thiosulfate from leach solutions. *Hydrometallurgy* 100, 136-143.
- Kahhat, R. & Williams, E. (2012). Materials flow analysis of e-waste: Domestic flows and exports of used computers from the United States. *Resources, Conservation and Recycling* 67, 67-74.
- Kholmogorov, A.G., Kononova, O.N., Pashkov, G.L. & Kononov, Y.S. (2002). Thiocyanate solutions in gold technology. *Hydrometallurgy* 64, 43-48.
- Kim, E-y., Kim, M-s., Lee, J-c. & Pandey, B.D. (2011). Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials* 198, 206-211.
- Kwak, I.S., Bae, M.A., Won, S.W., Mao, J., Sneha, K., Park, J., Sathishkumar, M. & Yun, Y-S. (2010). Sequential process of sorption and incineration for recovery of gold from cyanide solutions: Comparison of ion exchange resin, activated carbon and biosorbent. *Chemical Engineering Journal* 165, 440-446.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M. S., Miller, J. D. LeVier, K. M., Dietrich, M. & Wan, R. Y. (2012a). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations. *Hydrometallurgy* 113-114, 1-9.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M. S., Miller, J. D. LeVier, K. M., Dietrich, M. & Wan, R. Y. (2012b). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part II: The leaching kinetics. *Hydrometallurgy* 113-114, 10-18.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M. S., Miller, J. D. LeVier, K. M., Dietrich, M. & Wan, R. Y. (2012c). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part III: Thiocyanate stability. *Hydrometallurgy* 113-114, 19-24.
- Li, J., Safarzadeh, M.S., Moats, M. S., Miller, J. D. LeVier, K. M., Dietrich, M. & Wan, R. Y. (2012d). Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part V: Process alternatives for solution concentration and purification. *Hydrometallurgy* 113-114, 31-38.

- Li, J-y., Xu, X-l., & Liu, W-q. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management* 32, 1209-1212.
- Lillkung, K. (2011). Dissolution of platinum group metals in chloride solutions. Aalto Yliopisto. Diplomityö: 85+3 s.
- Logan, T.C., Seal, T. & Brierley, J.A. (2006). Whole-Ore Heap Biooxidation of Sulfidic Gold-Bearing Ores. Biomining, Rawlings, D.E. & Johnson, D.B. (eds.). New York, Springer. 314 s. ISBN 3-540-34909-X.
- Marsden, J.O. & House, C.I. (2006). The chemistry of gold extraction. 2. painos, Society of Mining, Metallurgy and Exploration (SME), Littleton (CO), USA. 651 s. ISBN: 0-87335-240-8.
- Meader, N. (2010). Gold Supply and Demand. Teoksessa Corti, C. & Holliday, R. (eds.). *Gold: science and applications*, 1-12. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (FL).
- Mudder, T.I. & Botz, M.M. (2004). Cyanide and society: a critical review. *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* 4, 62-74.
- Nassaralla, C.L. (2001). Pyrometallurgy. Teoksessa Buschow, K.H.J. et al. (eds.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 7938-7941. ISBN: 0-08-0431526.
- Nam, K.S., Jung, B.H., An, J.W., Ha, T.J., Tran, T. & Kim, M.J. (2008). Use of chloride-hypochlorite leachants to recover gold from tailing. *Hydrometallurgy* 86, 131-140.
- Norris, P. (2006). Acidophile Diversity in Mineral Sulfide Oxidation. Teoksessa Rawlings, D.E. & Johnson, D.B. (eds.). *Biomining*, 199-216. New York, Springer. ISBN 3-540-34909-X.
- Ogunniyi, I.O. & Vermaak, M.K.G. (2009). Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines. *Minerals Engineering* 22, 378-385.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M.K. & Kotnala, R.K. (2012). Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste Management* 32, 979-990.
- Parajuli, D., Inoue, K., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H. & Funaoka, M. (2008). Recovery of precious metals using lignophenol compounds. *Minerals Engineering* 21, 61-64.
- Park, Y.J. & Fray, D.J. (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 164, 1152-1158.
- Petersen, J. & Dixon, D.G. Modeling and Optimization of Heap Bioleach Processes. Teoksessa Rawlings, D.E. & Johnson, D.B. (eds.). *Biomining*, 153-176. New York, Springer. ISBN 3-540-34909-X.
- Pethkar, A.V. & Paknikar, K.M. (1998). Recovery of gold from solutions using *Cladosporium cladosporioides* biomass beads. *Journal of Biotechnology* 63, 121-136.

- Poisot-Diaz, M.E., Gonzalez, I. & Lapidus, G.T. (2008). Electrodeposition of a Silver-Gold Alloy (DORE) from Thiourea Solutions in the Presence of Other Metallic Ion Impurities. *Hydrometallurgy* 93, 23-29.
- Puvvada, G.V.K. & Murthy, D.S.R. (2000). Selective precious metals leaching from a chalcopyrite concentrate using chloride/hypochlorite media. *Hydrometallurgy* 58. s. 185-191.
- Rawlings, D.E. (2006). Relevance of Cell Physiology and Genetic Adaptability of Bio-mining Microorganisms to Industrial Process. Teoksessa Rawlings, D.E. & Johnson, D.B. (eds.). *Biomining*, 177-198. New York, Springer. ISBN 3-540-34909-X.
- Rawlings, D.E. (2008). High level arsenic resistance in bacteria present in biooxidation tanks used to gold-bearing arsenopyrite concentrates: A review. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 1311-1318.
- Rawlings, D.E., Dew, D. & du Plessis, C. (2003). Biomineralization of metal-containing ores and concentrates. *TRENDS in Biotechnology* 21, 38-44.
- Ren, W.-X., Li, P.-J., Zheng, L., Fan, S.-X. & Verhozina, V.A. (2009). Effects of dissolved low molecular weight organic acids on oxidation of ferrous iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Journal of Hazardous Materials* 162, 17-22.
- Safarzadeh, M.S., Li, J., Moats, M.S. & Miller, J.D. (2012). The stability of selected sulfide minerals in sulfuric acid and acidic thiocyanate solutions. *Electrochimica Acta* 78, 113-138.
- Schippers, A. & Sand, W. (1999). Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 319-321.
- Senanayake, G. (2004). Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. *Minerals Engineering* 17, 785-801.
- Senanayake, G. & Zhang, X.M. (2012). Gold leaching by copper (II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part II: Effect of residual Cu(II), pH and redox potentials on reactivity of colloidal gold. *Hydrometallurgy* 115-116, 21-29.
- Sohn, L.Y. (2001). Hydrometallurgical Principles. Teoksessa Buschow, K.H.J. et al. (eds.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, 3976-3982. ISBN: 0-08-0431526.
- Staunton, W.P. (2012). Gold Recovery. *Gold Processing Short Course. 51<sup>st</sup> Annual Conference of Metallurgists, COM*. Niagara Falls, Canada. 45 s.
- Swaddle, T.W. (1997). Inorganic Chemistry: An Industrial and Environmental Perspective. Academic Press, San Diego (CA). 482 s. ISBN: 978-0126785500.
- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources – A review. *Hydrometallurgy* 115-116, 30-51.
- Tasdelen, C., Aktas, S., Acma, E. & Guvenilir, Y. (2009). Gold recovery from dilute gold solutions using DEAE-cellulose. *Hydrometallurgy* 96, 253-257.



- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y. & Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25, 28-37.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R. & Abbruzzese, C. (1998). An innovative thiourea gold leaching process. *Hydrometallurgy* 48, 113-124.
- Wang, X. & Gaustad, G. (2012). Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards. *Waste Management* 32, 1903-1913.
- Yang, H. & Liu, J. & Yang, J. (2011). Leaching of copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 187, 393-400.
- Vepsäläinen, H. (2012). Kaivosjätteen käsittely hydrometallurgisilla menetelmillä. Aalto Yliopisto. Diplomityö: 84+19 s.
- Viñals, J., Nuñez, C. & Herreros, O. (1995). Kinetics of the aqueous chlorination of gold in suspended particles. *Hydrometallurgy* 38, 125-147.
- World Health Organisation (WHO). (2003). Thiourea. Concise International Chemical Assessment Document 49. Viitattu 8.8.2013. <<http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad49.pdf>>.
- Yang, X., Moats, M.S. & Miller, J.D. (2010). Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochimica Acta* 55, 3643-3649.
- Örgül, S. & Atalay, Ü. (2002). Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore. *Hydrometallurgy* 67, 71-77.

## LIITE 1

Kullan liuotustutkimusten tuloksia eri liuosvaihtoehdoilla, lähtömateriaaleilla.

	Reagenssien pi- toisuudet (g/l)	pH	Reagenssin ku- lutus (kg/t)	Kullan saanto (%)
<b>Aylmore (2012), oksidimalmissa kultaa 0,9 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =2	1,1-1,3	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =3,05 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =9,0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =48	57
Tiosulfaatti	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15 NH <sub>4</sub> OH=3,5 CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O=0,06	9,5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =14 NH <sub>3</sub> =2	37
Kloridi	NaOCl=1 NaCl=100	6,4-6,5	NaOCl=5,55 HCl=3,25	68
Bromidi	Br <sub>2</sub> =1 NaBr=10	1,3-2,0	Br <sub>2</sub> =2,85 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =6,8	57
Syanidi	NaCN=0,5	10,5-11,0	NaCN=0,15 CaO=0,55	73
<b>Hilson &amp; Monhemius (2006)</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =10 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =5	1,4	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =2,0	-
<b>Örgül &amp; Atalay (2002), kvartsimalmissa kultaa 4,0 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =5 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =5	1,35	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =16,04 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =104 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =14,77	86
Syanidi		11,5	NaCN=0,6 CaO=2,5	83
<b>Aylmore (2012), korkean laadun malmissa kultaa 68,2 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =3,8	1,5	-	<60
Syanidi	NaCN=5	10,5	NaCN=7,8 CaO=2,0	86
Tiosyanaatti	NaSCN=8,1 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =11 I <sub>2</sub> =0,5	2	NaSCN=1,3	94
<b>Aylmore (2012), matalan laadun malmissa kultaa 4,8 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =40 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =10	2,5	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =12,8	83
Syanidi	NaCN=5	10,5	NaCN=7,42 CaO=5,0	97,5
Tiosyanaatti	NaSCN=8,1 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =11 I <sub>2</sub> =0,5	2	NaSCN=0,54	95
<b>Ubaladini et al. (1998), oksidimalmissa kultaa 4,1 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =20 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =0,1	1	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =40 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =10	84

<b>Aylmore (2012), sulfidimalmissa kultaa 7,8 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =11,4 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =4	2	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =38,3	27,6
Syanidi	NaCN=0,98	11	NaCN=0,36 CaO=5,0	93,7
Tiosyanaatti	NaSCN=8 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =16	2	NaSCN=1,1	49,5
<b>Feng &amp; Deventer (2007), sulfidimalmissa kultaa 4,3 g/t</b>				
Tiosulfaatti	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =15,8 NH <sub>3</sub> =13,84 Cu <sub>2+</sub> =0,38	-	-	100
<b>Gurung et al. (2013), elektroniikkajätteessä kultaa 3,47 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =38,06 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =4,90 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =0,56	-	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =13,32 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =1,4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,71	90
<b>Puvvada &amp; Murthy (2000), pyriittimalmissa kultaa 11,0 g/t. (*autoklaavikäsitelty)</b>				
Kloridi	NaOCl=25 NaCl=200 HCl=12,76	-	-	42,7 90,0*
<b>Nam et al. (2008), sivuvirran kultapitoisuus 4 g/t</b>				
Kloridi	NaCl=29,25 HCl=12,76	4	NaOCl=1,5 HCl (36%)=5	80
<b>Gönen (2003), oksidimalmin kultapitoisuus 12,5 g/t</b>				
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =4 Fe <sup>3+</sup> =5,87	1,8-2,2	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =8,97 Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> =40,25 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> =1,0	75,5
Syanidi	NaCN=1,5	≥10,5	NaCN=2,26 CaO=1,1	97,5
<b>Abbruzzese et al. (1995), malmissa kultaa 51,6 g/t</b>				
Tiosulfaatti	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> =224,26 NH <sub>3</sub> =68,12 CuSO <sub>4</sub> =15,62	8,5-10,5	-	80,0

## LIITE 2

Massataselaskelma autoklaavikäsitellylle esirikasteelle, (m+Δm).

	m(Au) (mg)	m(Si) (g)	m(As) (g)	m(S) (g)	m(Al) (g)	m(Fe) (g)	m(Ca) (g)
<u>Lähtö-</u> <u>materiaali</u>	196	18,8	21,2	14,1	12,7	54,4	8,1
<u>Tiourea</u>							
Suodos- kakku	148+10	14,4+1,0	18,0+1,2	12,7+0,8	15,0+0,7	38,9+2,6	6,6+0,4
<b>Liuetettu</b>	<b>48+3</b>	<b>4,4+0,3</b>	<b>3,2+0,2</b>	<b>1,4+0,1</b>	<b>1,9+0,1</b>	<b>15,5+1,1</b>	<b>1,5+0,1</b>
Saanto-%	24+2	23+2	15+1	10+1	15+1	29+2	19+1
<u>Tiosyanaatti</u>							
Suodos- kakku	176+12	18,4+1,3	19,4+1,3	10,9+0,7	12,2+0,8	44,4+3,0	6,1+0,4
<b>Liuetettu</b>	<b>20+1</b>	<b>0,4+0,0</b>	<b>1,8+0,1</b>	<b>3,2+0,2</b>	<b>0,5+0,0</b>	<b>10,0+0,7</b>	<b>2,0+0,1</b>
Saanto-%	10+1	2+0	9+1	23+2	4+0,3	18+1	25+2
<u>Kloridi</u>							
Suodos- kakku	152+11	19,3+1,3	18,4+1,3	8,9+0,6	12,7+0,9	41,1+2,8	5,3+0,4
<b>Liuetettu</b>	<b>44+3</b>	<b>-0,5+0</b>	<b>2,8+0,2</b>	<b>5,2+0,4</b>	<b>0,0+0,0</b>	<b>13,3+0,9</b>	<b>2,8+0,2</b>
Saanto-%	23+2	-3+0	13+1	37+3	0+0	25+2	35+2

### LIITE 3

Massataselaskelma autoklaavikäsitellylle ja bioliuotetulle esirikasteelle. (m+Δm).

	m(Au) (mg)	m(Si) (g)	m(As) (g)	m(S) (g)	m(Al) (g)	m(Fe) (g)	m(Ca) (g)
<u>Lähtö-</u> <u>materiaali</u>	196	17,8	18,9	35,2	12,0	51,5	4,7
<u>Tiourea</u>							
Suodos- kakku	177+12	19,9+1,4	15,1+1,0	32,2+2,2	9,1+0,6	33,1+2,3	4,0+0,3
<b>Liuotettu</b>	<b>19+1</b>	<b>-2,1+0,1</b>	<b>3,8+0,3</b>	<b>3,0+0,2</b>	<b>2,9+0,2</b>	<b>18,4+1,3</b>	<b>0,7+0,0</b>
<i>Saanto-%</i>	<i>10+1</i>	<i>-12+1</i>	<i>20+1</i>	<i>9+1</i>	<i>24+2</i>	<i>36+2</i>	<i>15+1</i>
<u>Tiosyanaatti</u>							
Suodos- kakku	179+12	20,4+1,4	17,2+1,2	31,6+2,1	14,0+0,9	40,0+2,7	3,6+0,2
<b>Liuotettu</b>	<b>17+1</b>	<b>-2,6+0,2</b>	<b>1,7+0,1</b>	<b>3,6+0,2</b>	<b>-2,0+0,1</b>	<b>11,5+0,8</b>	<b>1,1+0,1</b>
<i>Saanto-%</i>	<i>9+1</i>	<i>-15+1</i>	<i>9+1</i>	<i>10+1</i>	<i>-17+1</i>	<i>22+2</i>	<i>23+2</i>
<u>Kloridi</u>							
Suodos- kakku	151+11	14,0+1,0	18,0+1,2	29,0+2,0	11,3+0,8	47,6+3,3	3,1+0,2
<b>Liuotettu</b>	<b>45+3</b>	<b>3,8+0,3</b>	<b>0,9+0,1</b>	<b>6,2+0,4</b>	<b>0,7+0,0</b>	<b>3,9+0,3</b>	<b>1,6+0,1</b>
<i>Saanto-%</i>	<i>23+2</i>	<i>21+2</i>	<i>5+0</i>	<i>18+1</i>	<i>6+0</i>	<i>7+1</i>	<i>34+2</i>

## LIITE 4

Massataselaskelma flotaatiokäsittelylle ja esihapotetulle piirilevymurskeelle, (m+Δm).

	m(Au) (mg)	m(Si) (g)	m(Sn) (g)	m(Al) (g)	m(Cu) (g)	m(Fe) (g)	m(Ni) (g)
<u>Lähtö-</u> <u>materiaali</u>	261	5,8	4,3	2,9	11,2	2,8	2,6
<u>Tiourea</u>							
Suodos- kakku	220+25	5,1+0,6	3,4+0,4	2,8+0,3	3,4+0,4	1,7+0,2	1,1+0,1
<b>Liuotettu</b>	<b>41+5</b>	<b>0,7+0,1</b>	<b>0,9+0,1</b>	<b>0,1+0,0</b>	<b>7,8+0,9</b>	<b>1,1+0,1</b>	<b>1,5+0,2</b>
Saanto-%	16+2	12+1	21+2	3+0	70+8	39+5	58+7
<u>Tiosyanaatti</u>							
Suodos- kakku	231+27	4,3+0,5	4,4+0,5	2,4+0,3	5,9+0,7	2,3+0,3	0,3+0,0
<b>Liuotettu</b>	<b>30+4</b>	<b>1,5+0,2</b>	<b>-0,1+0,0</b>	<b>0,5+0,1</b>	<b>5,3+0,6</b>	<b>0,5+0,1</b>	<b>2,3+0,3</b>
Saanto-%	11+1	26+3	-2+0	17+2	47+6	18+2	89+11
<u>Kloridi</u>							
Suodos- kakku	198+25	5,2+0,7	5,2+0,7	2,5+0,3	0,3+0,0	1,9+0,2	0,1+0,0
<b>Liuotettu</b>	<b>63+8</b>	<b>0,6+0,1</b>	<b>-0,9+0,1</b>	<b>0,4+0,0</b>	<b>10,9+1,6</b>	<b>0,9+0,1</b>	<b>2,5+0,4</b>
Saanto-%	24+3	10+1	-21+3	14+2	97+14	32+4	96+15

## LIITE 5

Massataselaskelma flotaatiokäsitellylle piirilevymurskeelle, (m+Δm).

	m(Au) (mg)	m(Si) (g)	m(Sn) (g)	m(Al) (g)	m(Cu) (g)	m(Fe) (g)	m(Ni) (g)
<u>Lähtö-</u> <u>materiaali</u>	153	2,8	2,8	2,0	51,4	1,7	2,4
<u>Tiourea</u>							
Suodos- kakku	308+38	1,8+0,2	3,2+0,4	0,8+0,1	41,0+4,8	0,9+0,1	1,6+0,2
<b>Liutettu</b>	<b>-155+18</b>	<b>1,0+0,1</b>	<b>-0,4+0,0</b>	<b>1,2+0,1</b>	<b>10,4+1,2</b>	<b>0,8+0,1</b>	<b>0,8+0,1</b>
Saanto-%	-102+12	36+4	-14+2	60+7	20+2	47+6	33+4
<u>Tiosyanaatti</u>							
Suodos- kakku	122+14	2,1+0,2	2,4+0,3	1,0+0,1	45,9+5,3	0,9+0,1	1,1+0,1
<b>Liutettu</b>	<b>31+4</b>	<b>0,7+0,1</b>	<b>0,4+0,0</b>	<b>1,0+0,1</b>	<b>5,5+0,6</b>	<b>0,8+0,1</b>	<b>1,3+0,1</b>
Saanto-%	21+2	25+3	14+2	50+6	11+1	47+6	54+6
<u>Kloridi</u>							
Suodos- kakku	103+26	2,7+0,7	0,3+0,1	1,3+0,3	0,3+0,1	0,7+0,2	0,1+0,0
<b>Liutettu</b>	<b>50+12</b>	<b>0,1+0,0</b>	<b>2,5+0,6</b>	<b>0,7+0,2</b>	<b>51,1+10,9</b>	<b>1,0+0,2</b>	<b>2,3+0,7</b>
Saanto-%	32+8	4+1	89+22	35+9	99+22	59+14	96+30